

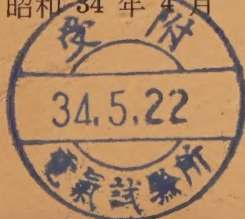
日 本 大 學
工 學 研 究 所 彙 報

第19號

目 次

	頁
土中水の電気滲透的流動および脱水機構について	1
電磁攪拌式オートクレープの内部温度について	22
金属の薄板成形における 二硫化モリブデンの潤滑効果 (第1報)	30
福島県産橄欖岩の基礎的研究 (第1報) 基礎的性質と硫酸分解について	34
ポリオキシ化合物の金属化合物について (第1報) 石灰窒素に対する影響について	39

昭和34年4月



U. of ILL. LIBRARY

AUG 7 1972

CHICAGO CIRCLE

JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
NIHON UNIVERSITY

No. 19 April, 1959

CONTENTS

	Page
The Mechanism of Electro-Osmotic Flow and Drainage of Water in Soils <i>By Mitoshi ASAKAWA</i> ..	1
Interior Temperatures of Electro-Magnetic Agitation Type Autoclaves <i>By Midori YAMADA</i> ..	22
Molybdenum Disulphide as a Lubricant for Forming of Sheet Metals (1st Report) <i>By Koh-ichi ASAKAWA</i> ..	30
A Fundamental Study of Olivines from Fukushima Prefecture (I) On the Fundamental Properties and the Decomposition by Sulphuric Acid <i>By Akira TAKAGI and Kōshirō HASHIMOTO</i> ..	34
Research on Compounds of Metals and Polyoxy Organic Compounds (I) The Influence of Polyoxy Compounds on Calcium Cyanamide <i>By Yasaka TAMAKI</i> ..	39

These publications are issued at irregular intervals. The authors alone are responsible for the contents of these reports.

土中水の電気滲透的流動および脱水機構について*

(1958 年 8 月 25 日受理)

浅 川 美 利**

The Mechanism of Electro-Osmotic Flow and Drainage of Water in Soils

By Mitoshi ASAKAWA

The electro-osmotic flow is a non-gravitational flow of the same kind as thermo-osmosis, capillary rising etc.

The general theory of electro-osmosis in soils is presented and analysed on the basis of experimental evidence and reduced to a form which can be easily employed for engineering purposes.

The purpose of this report is to present a research on the mechanism of movement of water in soil due to electric potentials.

On the basis of experimental and theoretical considerations, the following results were obtained:

(1) If the general theory of electro-osmosis is correct, the electro-osmotic flow is governed mostly by the ζ -potential, and it is affected by the characteristics of the ions in the liquid phases and solid phases.

(2) The finer the soil grain size, the higher is the electro-osmotic flow, but the ζ -potential does not undergo a change according to grain size.

(3) The relations between hydro-permeability and electro-osmotic permeability are negative independence, but the latter has small variation compared with hydro-permeability.

Generally, the electro-osmotic permeability of the alluvial deposited soils in Japan was obtained as about $5.0 \sim 7.0 \times 10^{-5}$ cm/sec/V/cm.

(4) The effective potential must be represented with the following formulas:

$$\begin{cases} (1/\alpha)(H/L), & \text{in the case of electro-osmotic flow.} \\ (1/\alpha)(E/L), & \text{in the case of hydraulic flow.} \end{cases}$$

(5) A theory of electro-osmotic drainage in soils analysed on the basis of analogical reviews was developed. Moreover, the mechanism of shrinkage of soils due to electro-osmotic drainage evidenced on the basis of experimental reviews was clarified.

1. 概 要

土中水の非重力的流動の一つとして、電気滲透的流動がある。

本文は、電気ポテンシャルによって流れる土中水の滲透機構について述べるもので、次に示すような滲透の基本的問題を特に検討した；

(1) 土の界面電気的性質は、どんな物理的、化学的因子に支配されるか。また一般に表わされている電気滲透式 ($v_e = \text{const. } \zeta \cdot D/\eta \cdot E/l$) の個々の函数のうち、特に滲透を支配するものはどれであり、その変化は何によることが最も大きいのか。

(2) 動水的流動と電気滲透的流動との相違点と相似

点はどこにあるか。また両者の滲透係数にはどんな関係があるか。

(3) 電気滲透脱水と非定常動水流との類似解析は可能でないか。

(4) 電気滲透脱水による土の収縮は、土の圧密性と関連して、それを圧密促進法として拡張できないか。

以上の各項に対し実験および理論的考察を行った結果、次のようなことが論述できる。

(1) 一般の滲透理論式が正しいものとする、函数のうち、界面二重層動電位が支配的因子で、それは液相イオンの性質と固相の解離イオンの性質に影響されることが大きい。

一般土では陽イオンとして Ca, Mg, Na イオンの性

* 土木学会第 13 回年次講演会 (昭和 33 年 5 月) にて発表

** 日本大学理工学部土木教室

質に支配されることが多く、土粒子鉱物の含有比として Mattson の示したように $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ にも影響されるようである。

(2) 見掛けの電気浸透流量は、毛管径の小さいほど、すなわち細粒土のほど大きくなるが、 ζ -電位は、粒径によって Schönfeldt が指摘したような変化はない。

また浸透係数は動水における透水係数と負の相関をもつが、透水係数の変化に比して変化の幅は小さい。

本邦における沖積土（特に東京地方における）の浸透係数は Leo Casagrande の示した、 $2.0 \sim 3.5 \times 10^{-4}$ (cm/sec/V/cm) よりも小さく、 $5.0 \sim 7.0 \times 10^{-6}$ 程度のものであった。

(3) 動水流も電気浸透流の場合もその有効ポテンシャルに対し土の毛管湾い曲を考慮して $(1/\alpha)(H/L)$ および $(1/\alpha)(E/L)$ と表わすことが妥当である。

(4) 電気浸透脱水を動水による水槽排出の場合と類似に考え、流動原因である重力のポテンシャルを電気ポテンシャルに置き換えて、その非定常流れを類似的に解析すると電気浸透脱水を理論的に証明できる。

(5) 脱水による土の収縮は一種の圧密過程であるから、脱水を促進せしめる電気浸透を適用すると、きわめて短時間に事前圧密を起す。この実験から土の毛管圧力および二次圧密効果の問題を結果的に考察することができる。

2. 電気浸透現象の基本概念

界面の静電気構造や電気浸透の機構などに関しては、界面電気化学の領域で種々研究されてはいるが、複雑な変化要因をもつ自然界のものについての確立された理論はもちろんだい。

筆者は、土と水との界面も理想化された Helmholtz, Gouy や Stern の思想を出ないものとして、土の界面問題を系統立てた。

したがって電気浸透そのものの機構もそれらの理論の域を脱したものではない。

1) 電気浸透の機構

土と水との界面には、吸着イオンあるいは解離イオンによって液相中に電気二重層が形成される。すなわち土の毛管内に水が附着しているか充されている場合、その毛管壁面に接してイオン二重層が生ずるわけで、この界面を電場におくと、液相中の電荷が移動するような電気張力が生ずる。

この電気張力による電荷の移動は、毛管内の液移動を併発するので、水の強制移動が電場内で起ると考えられ

ている。

この機構は、土の毛管組織が剛であるために液のみが移動するのであって、水は毛管に対し相対運動をしていることになる。

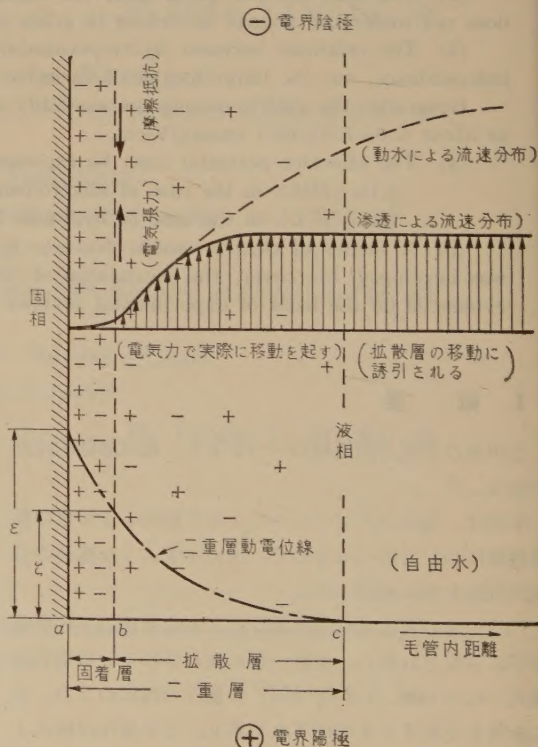
2) 水を流動せしめる力

毛管内面に分子容量の電荷があると考え、二重層における電気容量 C_i は単位面当り $D/\text{const.} \cdot \delta$ (ここに D : 液の電媒常数, const. : 一般に 4π , δ : 二重層厚さ) である。

いま二重層の界面動電位を ζ とすると、単位面当りの電荷は、 $e_i = C_i \cdot \zeta$ である。

一方電場の電圧勾配は、毛管長さを l 、適用電圧を E とすると、 $i_e = E/l$ であるから、電荷に働く力、すなわち液を移動せしめる力は、 $F_e = e_i \cdot i_e$ で与えられることになる。

したがって電荷を大きくする界面条件にあるものが、浸透効果も大きく、また同じ界面条件のものでは、電場のポテンシャルの大きさにて浸透せしめる力が左右されることになる。



第1図 Stern の拡散イオン二重層の概念にもとづいた毛管中の電気浸透機構の模型図

3) 二重層の形成と界面動電位

毛管壁面に液中のイオンが選択的に吸着されるか、土

粒子を構成する鉱物分子が解離してイオンを液中に出すかによって或る極性をもったイオンが壁面に沿って並び、一方液中に残る反対の極性をもつイオンが静電的に引き寄せられ、相対する両性イオンが並列することになるので、そこに一種の電気コンデンサーができる²⁾。

さらにそのイオン帯電外にも残りのイオンが液中に拡散配列される。毛管壁面からそのイオン拡散域までが二重層と考えられるもので、この二重層内の全イオンによって界面に電位差が生ずる³⁾。

第1図は、二重層構造と浸透機構とを説明する模型図である。図中 a~b は解離あるいは吸着イオンが壁面に固着している帯電層で、b~c が拡散イオン層である。b~c では境界面からの距離が大きくなるので、帯電密度は小さくなっていくが、a~b よりも固着度が低く、電気張力によって電荷および液が移動するのはこの層である。二重層外の液は拡散層の移動に誘引されて移動し、この全液移動が浸透であるとされている。

4) 電気浸透における流動と脱水の区別

電気浸透によって毛管中を移動しただけの流量が他の側から補われ、毛管中の液損失がなく、定常的な浸透が起っていると考えられるものを流動と呼ぶこととした。

一方液の補給がなく、移動しただけの流量が毛管中で損失していくような浸透を脱水とした。後者の浸透はそれを起させる有効ポテンシャルが液移動に伴って減少し、それによって流れの速度も変化していく非定常な流動である。

以上のことは浸透様式にもとづく区別で、浸透中に生ずる界面性質の変化は考えに入れない。

3. 電気浸透を支配すると考えられる因子の分析

界面に二次的な変化が起らず、流れが定常的であるとした場合の電気浸透は流量に関して次式で与えられる。

$$q_e = k_e \cdot i_e \cdot A_0 \dots\dots\dots (1)$$

ここに q_e : 単位時間における浸透流量, $k_e (=D \cdot \zeta / \text{const} \cdot \eta)$: 電気浸透係数, $i_e (=E/l)$: 電場の電圧勾配, および $A_0 (=n\pi r^2)$ 飽和条件において: 毛管の有効断面積である。また D : 液の電媒常数, ζ : 界面動電位, η : 液の粘性係数, E : 電場電圧, および l, n, r : 毛管の長さ, 本数, 半径である。

(1) 式個々の函数を分割してその因子をあげると、

(1) 界面の静電的性質 (液相と固相の個々および複合された物理—化学的性質)。

(2) 毛管を構成する土粒子の粒径, 粒度およびつまり方などによる構造的性格。

(3) 電場の加電圧および加電流の大きさ。

ここで (2) は、土粒子の骨格, 組織のみによるもので毛管の構造のみが因子であり, (3) は、外部から人為的に加える電場の条件のみであるから、支配因子は比較的容易に制御し得られるものである。

しかし (1) は、界面の内在的変動因子で、しかも複合的な性質によって構成されているのであるから、容易にそれを制御したり、量的にそれを知ることとはできない。

いま変動因子の性格から、(2) および (3) を外的因子あるいは構造的因子と名づけると、(1) は、内的因子

因子	関数	界面動電位 ζ (Volt)	液の電媒常数 D	粘性 η (poise)	電場の電圧勾配 E/l (Volt/cm)	組織常数 $\text{const.}(4\pi \text{ or } 6\pi)$	備考
液の性質 { 種類 濃度 温度		● ● ○	● ● ●	● ● ●			イオンの和水量に関係し、二重層の厚さを左右する。固相に結合するイオンの強弱に関係する。液の物理的性質に影響大。
固体の性質 { 鉱物成分 粒子の形状		○				●	固体の解離に関係。粒子の形によって常数を変える (Deby の考え)
電場の強さ					●		界面条件が同じ時、浸透に比例する。
毛管構造と粗密度					○		毛管長さがポテンシャルを支配する。浸透量では有効面積が影響する。
備考		電気浸透を支配する関数	土と水との界面では const と見做	左に同じ	外的条件としての支配関数	通常 $4\pi \text{ const.}$	

註) 表中 ● は影響が最も大 ○ 普通 ● 実際には一定と見做しうるもの

第1表 電気浸透の関数とそれに影響する因子

- 1) 一般にはこれを固相自体の帯電とされている。
- 2) Hermholtz および Gouy による基本概念。
- 3) Hermholtz の思想を拡張した Stern の拡散イオン説。

あるいは界面物理, 化学的因子とすることができる。

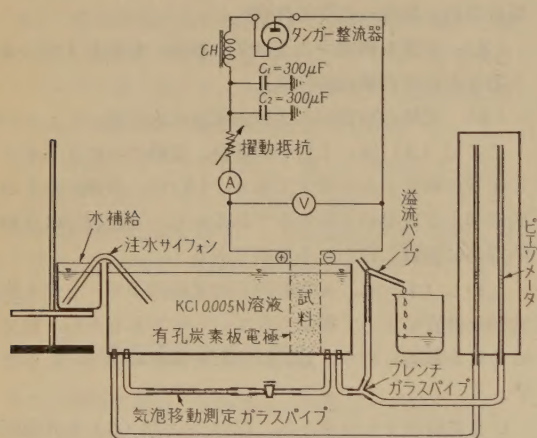
第1表に示すものは, 電気浸透式で表わされる個々の函数に対し, それに影響すると考えられる変動因子を分類してみたものである。

結局, 前に述べた外的因子に対しては電場のポテンシャル ($E/l = i_e$) が, 内的因子に対しては, 界面の動電位 (ζ -ポテンシャル) が主要な関係をもつといえるようである。

以下電気浸透を支配するそれら主な関係を中心に検討をすすめる。

1) 実験方法及装置

(1) 測定槽: 第2図に示すような, 寸法 $400 \times 150 \times 70$ mm のベイクライト製 (一面を厚さ 5 mm のガラス板とした) の槽を用いた。



第2図 ζ -電位および電気浸透測定装置

試料は, 2枚の有孔炭素板(厚さ 2 mm で, 1 mm の孔を 70×150 mm の面にたくさんあけたもの)の間に投入するようにした。その炭素板の間隔すなわち試料の長さは目的に応じて自由に変えられるように, 槽の長さ方向に 50 mm ごとに溝を造ってある。

浸透した液は陰極側の柵に集まり, 移動しただけの液量を, 水位調整によって(柵の底部から連結したパイプを通じ)溢流する方式をとった。

陽極側の柵は, 水位減少を小さくするために陰極柵より広くした。移動によって減少する水位は, 注水サイフォンを通じて補給し, 常にもとの水位を保つようにした。

(2) 電源および回路: 電源の能力と整流を適切にす

るため第2図に示すような平滑回路を用いた。この回路によって電流はほぼ完全な直流が得られ, その最大電圧, 電流値は 120V, 0.6A である。

電圧の調節は, 直流回路に入れた可変抵抗と, 交流入力力の調節とによった。

電極は前に述べた試料支持壁としての炭素板を兼用するようにした。炭素板を使用したのは電極の電蝕を小さくすることと, 電解した遊離イオンの影響を少なくするためである。また電極と試料との間には試料の散出を防ぐため, 75μ メッシュ程度の薄い耐酸処理網(耐酸塩ビ網)を入れるようにした。

(3) 試料および溶液: ここでは, 試料および液をできるだけぎり既知条件の範囲内で取り扱えるようにし, 未知条件を少なくするようにした。

その考えから, 試料は精純で, 粒径, 粒度の判然なものとし, 液は純水および規定液を用いた⁴⁾。

試料として, 相模砂および標準砂を選び, それを蒸留水でよく洗ってから, $4800\mu \sim 200\mu$ の網フルイで分けた。単粒土として各フルイに止ったものを用い(平均粒径は各フルイ間の中央値とした), 配合土として, それをいろいろな比率で混ぜ合わせた。

測定時, 供試体のつまりの状態を統一するため, 使用液でよく水締めするようにした。

液は, 供試体の表面電導度の測定に好都合とするためと, 電源能力の関係上大部分 0.005N KCl を用いるようにした。

また実験中, 試料の間ゲキは飽和されている条件を与えた。

自然試料として, 東京附近の沖積土の二三を用いた。

2) 内的因子と ζ -ポテンシャル

(ζ -ポテンシャルの物理的, 化学的变化)

k_e (電気浸透係数) $= (D/\eta) \cdot \zeta \cdot (1/4\pi)$ において, D/η は液相のみの物理量であるから, 液相条件(例えば液温度, 液の種類や濃度)が定まれば一義的に決まるものである。

しかるに ζ は前に述べたように固相と液相との複合条件で変わるものであるから, 界面の内的変化は主に ζ に影響すると考えてよい。

ζ -電位は, イオンの和水量すなわち固相に吸着されるイオン結合の強弱に支配されることが大きいと考えられている。したがってその条件を左右するあらゆる因子

4) 界面イオン層構成の条件として, 粒子表面には選択吸着されるイオンの場合と考えると取り扱うこととした。粒径, 粒度の判然としたものを用いることによって毛管組織を解析上単純化できるようにした。

が ζ -電位に変化を与える。

第1表にもつぎのおおの因子による ζ -電位の変化を以下逐条検討する。

(1) 液の種類と濃度の影響: イオンの吸着作用(毛管活性度)が原子価にいちじるしく影響されるといわれる⁵⁾ことから、液相中のイオンの種類は吸着作用に関係し、その結果として ζ -電位に影響を与えることが大きい。

一方界面の電荷について考えると、毛管壁の帯電密度(C_t/s_e)はあまり変化が大きいとされるから、 ζ -電位は二重の厚さ δ に支配される。二重層厚さに影響するのは主に液の電解質濃度である。

結局液相イオンの種類と濃度は、前者が毛管活性度に関係して、イオン吸着の選択性と置換性を示し、後者が二重層の構造に関係して、 ζ -電位に影響するといえる。一般に論述されていることを体系づけると;

(i) 液の電解質濃度が増すと ζ は小さくなる。それは原子価の大きいものほど影響が大きくなるが、一価イオンの中でも H および OH イオンの影響は大きいとされる⁶⁾。

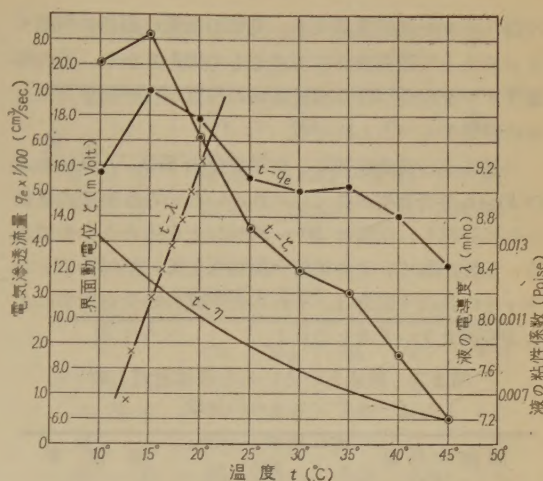
(ii) 毛管を構成する材質が一定の場合、一価イオンでは濃度の増加によって ζ は一時増し、極大点を示してから減少するような性質をもつ。

二価イオンでは、濃度増加とともに ζ は減少する。また多価イオンでは濃度増加によって、或る極性のものから反対の極性へと変換されるので、 ζ はある濃度にて 0 を示す場合がある。^{*}

(iii) 筆者の行った二、三の比較実験では、水(純水)と標準砂の場合、 $\zeta=0.043V$ 、 $0.005N$ KCl と標準砂とでは、 $\zeta=0.0276V$ 、自然地下水(東京練馬区)と標準砂の場合、 $\zeta=0.0284V$ の結果を得た。これらは固相の材質と毛管条件とを一樣としたもとで、浸透法から得た結果であるが、わずかの電解質効果も ζ にかなり影響があることは知られる。

(2) 液温度の影響: 液温度が ζ に及ぼす影響の原因は、いまだ明かにされていないが、それは液の濃度や種類による影響にくらべて大きくないことは事実である。

第3図は、標準砂と $0.005N$ KCl との界面に対して



第3図 温度変化に伴って変る ζ -電位および電気浸透流量

種々温度を変えて、それぞれの温度における電気浸透量を測定し、その結果から ζ -ポテンシャルを求め、それらの関係を示したものである。

第3図に示す測定結果から次のようなことがいえる;

- (i) ζ -ポテンシャルは温度 $15^\circ C$ にて最大値を得た⁷⁾。同じく電気浸透量の最大値もその温度であった。
- (ii) ζ -ポテンシャルと浸透量との温度による変化の傾向は類似するが、 ζ の変化率ほどは浸透量の変化はない(温度が 10° から $45^\circ C$ までの変化において、 ζ の最大、最小の比が 3.5 であるに対し、 q_e は 2.0 である)。

これは、 ζ が温度によって変化するとともに D/η も変化するので(特に η の変化が大きい)、その結果は、温度の影響が q_e にあまり大きくないものとなる。

(3) 固相の材質による影響: 毛管を構成する鉱物の種類によって液相イオンの吸着機構が変わり、そのため界面の電気的性質も変わってくる。この界面に及ぼす影響は固相自体の性質が単独に作用するのではなく、液相イオンとの相互関係によって、ある種の固有性格を示現するのである。

吸着されるイオンは、毛管の帯電する極性に支配され、陰に帯電するものは陽イオンを、陽に帯電するもの

5) 粘土粒子表面に吸着する陽イオン順列として Hofmeister は $Li > Na > K > NH_4 > Mg > Ca$ を与えている。
 6) Fajans の考えによると、実際には H^+ イオンの形でなく、 $(H_2O)H^+ - OH$ のきわめて大きいイオンを形成するので、H および OH イオンは二価イオンの性質を示すと論唱している。
 * 小栗: 応用コロイド化学 pp. 294~299 参照。
 7) 駒形氏は粘土と水の場合、 ζ は温度が上昇すると一般に減ずるが η も減少するので浸透量は $30 \sim 40^\circ C$ にて最大となると述べている(界面電気化学概要 pp. 74~75)。

は陰イオンを選択吸着する。毛管の帯電は固相の解離イオンによって固相表面に生ずるものであるから、その解離イオンを特性づける構成鉱物の性質がζ-ポテンシャルに影響をもつことになる。

一般に土の構成鉱物は、化学成分中 SiO_2 、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 の含有率が多く、それがいろいろな形態の鉱物として存在し、全体の 80～90%以上を占めるものである。したがって、土の毛管（固相として）がζ-ポテンシャルに及ぼす影響は、それら化学成分の含有比率によることが大きいと考えられる。

第2表 純水といろいろな固相材質とのζ-ポテンシャルの比較

固相の材質	ζ-ポテンシャル (V)	測定者
SiO_2	- 0.030	Bradfield
水酸化鉄	+ 0.030	"
水酸化アルミ	+ 0.067	"
粘土酸	- 0.031	"
酸化第2鉄	+ 0.044	Freundlich
石英	- 0.042	Whitney
硝子	- 0.0508	磯部
土器	- 0.042	"
標準砂	- 0.043	筆者

註) (+), (-) は電荷の極性を示す。

いま純水に対し固相材質（特に土粒子に成分上類似するものとか、関係の深いものについて）によるζの変化を比較するため、Bradfield, Freundlich, Whitney 等の実験結果を参照すると、第2表に示すように材質によるζ-ポテンシャルの値と極性の変化がよくわかる。

(4) その他の影響: 前に述べた以外の内的変動因子として考えられるものは、(a) 通電にともなう二次的効果による（例えば電気抵抗による温度変化、電解作用やそれにともなうイオン雲⁸⁾の発生による影響）、(b) 界面の構造的不規則などがあげられる。(a) については電気滲透中に起る界面の特異性として後で述べる。

これらの問題は、現象的には知られるが、それを適確に論ずることはできない。

3) 外的因子と電場のポテンシャル (土の毛管構造と電場電圧による変化)

固相と液相との界面性質(ζ, η, D)が定まれば、一定の加電圧下では毛管の形状や大きさには関係なく、電気滲透は一定であるとされている。

しかし、(1) 式について考えるに、界面性質そのものは上で述べたことがいえるが、毛管の構造によって、実際の電場ポテンシャルや滲透あるいは有効加電面積が変わることになるので、土の毛管組織が結果として滲透に影響してくる。

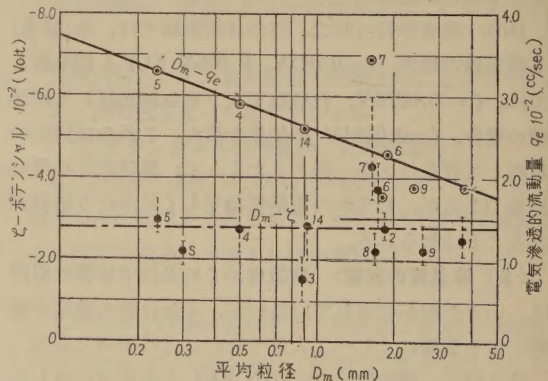
すなわち、見掛けの加電長さ L を毛管長さと考えるとき、実際の毛管長さは $l(=\alpha \cdot L)$ (α : 毛管のわい曲度) であるから、電場ポテンシャルは $1/\alpha$ だけの影響が結果に表われることになる。一方加電面あるいは滲透面積は見掛けの面積を A とすると、有効な面積が $A_v(=n_p \cdot A, n_p$: 間ゲキ率) であるから、実際の滲透面とは $1-n_p$ だけの差をよけいに見積っていることになる。

結局、土の毛管組織は実際の電場ポテンシャルと有効断面に影響するので、見掛け上の結果に対して変化を与えることになる。

以上のことは、第4図に示した実験結果から論証する

試料番号	間ゲキ比 $e \text{ min}$	$e/1+e$	平均毛管半径 \bar{r} (cm)	毛細管長さ比 L/l	毛管歪曲度 α	比電導度 $K_s \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ o/cm}$	透水係数 $k_f \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$
1	0.547	0.354	0.582	1.91	1.58	2.09	16.2
2	0.591	0.371	0.519	1.90	1.62	2.13	12.7
3	0.664	0.399	0.385	1.85	1.65	2.26	7.4
4	0.734	0.423	0.247	1.80	1.59	2.49	3.3
5	0.724	0.420	0.138	1.60	1.45	2.71	1.1
6	0.481	0.325	0.444	2.02	1.68	1.81	7.9
7	0.521	0.343	0.386	1.84	1.58	2.02	6.7
8	0.533	0.348	0.482	1.63	1.45	2.24	12.0
9	0.468	0.319	0.548	1.53	1.35	2.21	14.7
14	0.561	0.359	0.302	1.72	1.48	2.26	4.5

(註) 参考のための測定値を示したもの



第4図 平均粒径に対する電気滲透流量および界面動電位

ことができる。第4図より次のことが考察される。

(i) 電気滲透量は、平均粒径の小さくなるほど大き

8) 志方氏の指摘するもの。

9) 浅川: 土木学会論文集 No. 54 (1958), pp. 48~55 参照。

くなり(液, 固相条件は一定), 滲透量と平均粒径とは直線関係である. 平均粒径の小さくなることは一般に間ゲキ量を増す(つまり方の条件をそれぞれに対して最大とすると). 毛管のわい曲度が粒径によってあまり大きい変化を示さないとする, 電場のポテンシャルは変わらないので, 滲透は有効断面積の大きいものほど大きくなるのである. したがって粒径の小さいものほど滲透効果が大きくなる.

また粒径の大きいものは毛管の径も大きくなるので, 実験中電気浸透によって一方にわずかに移動しても動水的逆流現象が生じ, 滲透量そのものは小さくなることも考えられる.

(ii) 土粒子の材質と液とが同じもので, 粒径のみが異なる場合, ζ -ポテンシャルの値は(有効断面と有効電圧勾配とを考慮して計算した値) 粒径に関係なく全体的に同じとみなしうる(第4図の D_m - ζ の関係で, パラツキはかなり大きいが一応管理されている).

この結果は電気浸透の理論的概念を裏付けるものがある.

「電流密度の変化が間ゲキ量によって異なるから ζ -ポテンシャルも間ゲキ量によって変わってくる」と指摘した Schönfelt の考え方は必ずしも妥当でないように思う¹⁰⁾.

また 0.005N KCl と標準砂 (15°C にて) との界面において, 電圧勾配を 10V/cm から 20V/cm に増したとき, 滲透量は 5.0×10^{-2} cc/sec から 7.2×10^{-2} cc/sec となり, 約 1.4 倍の増加を示した. 電圧勾配と滲透量は直線的関係にあった (8 V/cm から 24 V/cm までの電圧勾配に対する滲透量をプロットした).

4. 一般土についての二, 三の考察

1) 土粒子に吸着されるイオンのあり方

自然土の主要鉱物は SiO_2 が安定な石英の形で存在することが多いので, 水との界面では陰に帯電し, その陰イオンを電気的中和するために Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , H^+ などの陽イオンが吸着されると考えられている.

それら陽イオンの中では, 土の生成と風化に由来して, 一般土では比較的多量の Ca^{++} が, 土あるいは水に含有されている.

第3表 陽イオンの分析 (日本の土 13 種の平均) (大杉)

陽イオン pH 別	Ca	Mg	K	Na
6 以上	76.47	14.44	1.62	7.05
6 以下	43.40	29.53	3.39	14.94

第4表 母岩別にした陽イオンの分析 (福富の実測値を整理)

陽イオン 母岩別	Ca	Mg	Na	K	水に対する全 (%)
玄武岩	34	8.6	7.0	2.5	1.5
黄土	69	10.5	3.5	1.3	2.1
砂岩	28	10	5.3	2.0	1.4
石灰岩	39	4.5	7.3	1.0	4.1
花崗岩	7.5	7.5	18	5.7	0.8
結晶岩	32	9.0	3.1	—	0.7

全体的に Ca は 30~40%, 黄土では 70%

また Ca は置換性エネルギーが大きいため, 他の陽イオン K^+ , Mg^{++} などを置換して, 強力に土粒子に吸着する性質がある. それゆえ Ca^{++} が土の吸着塩基の大部分をしめると考えられている.

いま参考のために, 13 種の土についてその陽イオンを分析した大杉氏¹¹⁾の測定結果と, 一般地下水を母岩別に分析した福富氏¹²⁾の結果を例示すると, 第3表および第4表に掲げるように Ca がどの場合も卓越していることがわかる.

また吸着陽イオンは堆積場所や深さなどでも異なり, 一般に沖積土層では深さが増すほど Ca が少なくなり Mg や Na が増してくる.

さらに海水の影響を直接受けているもの, あるいは過去に海水の浸漬を受けたもの(海成沖積層など)では Ca は少なく, Mg や Na は著しく増すことはわかる. Page の実験¹³⁾によると, 海水に 2~14 日間浸した土は Ca が約 1/2 に減じ, 反対に Mg および Na はもとの 2~3 倍も吸着されていたことを報告している.

2) 土の鉱物成分と電荷

土の電荷は土粒子を構成する鉱物の化学成分によって

10) Schönfelt は材質と液質とが与えられても隔膜の間隙率によって電流密度が異なり, したがって間隙率によって ζ -ポテンシャルが変わると提唱している. 彼の実験では隔膜として磁器を用い, 0.005N KCl を液として滲透速度を測定し, Helmholtz の式によって ζ を計算したもので, おそらく有効電場ポテンシャルや有効加電面による理論値の修正はしていない. すなわち見掛けの条件をもって計算したところに問題がある.

11) 大杉: 日本農芸化学会誌 Vol. 3, p. 901 (1928) 参照.

12) 福富: 岩波, 地質鉱物学講座 (1928) Vol. 15 「地下水」参照.

13) 土壌化学 pp. 438~440 参照.

もその極性や量が変化することは前節で述べた。

一般土の化学成分は前に述べたように SiO_2 、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 が卓越するので、その成分の含有比率が電荷に影響する。

Mattson は $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ (ここに $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) をもって電荷の大きさと極性の変化を実験的に実証している¹⁴⁾。

一般にいえることは、 SiO_2 は陰に、 R_2O_3 は陽に帯電することから、 SiO_2 の含有比率が大きいほど多くの陽イオンを吸着して大きい電荷をもつことになる。一方 R_2O_3 の含有比率が大きくなっていくと、これは反対の極性をもつことから、陰の電荷を相殺するので、電荷は小さくなっていき、 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ が相対的に小さくなると陰イオンを吸着して、反対の極性を示すことにもなる。

堆積土鉱物の化学成分は、堆積の原因、堆積の位置や細粗粒といった土粒子組成などによって異なるものであることが考えられる。

第5表 堆積原因別珪酸比比較 (川村, 船引)

堆積原因 珪酸比	沖積層土	第三紀, 中生層および古生層土	洪積層, 変成岩質および火山灰質土
$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$	2.2	1.5~1.7	1.4~1.5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.4	1.9~2.1	1.6~1.8

第6表 沖積層土の細粗粒別成分比較

化学成分 細粗粒	SiO_2	R_2O_3	$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$
原土	63.52	24.82	2.56
粗粒土	76.50	14.71	5.20
コロイド質土	46.07	34.70	1.33

(K.K. Gedroiz の分析による)

第5表¹⁵⁾および第6表¹⁶⁾は、堆積の原因と沖積土の細粗粒によって変わる化学成分を参考として掲げた。

いろいろな原因による鉱物の化学成分の変化や一般土についての状況などを総合して述べると;

(i) 珪酸比 ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) は一般に沖積土の場合大きく、洪積土および火山灰質土では

小さい。また Fe_2O_3 の含有比率は沖積土および火山灰質土に比較的多い。

(ii) SiO_2 は土粒子が細くなるほど少なくなり、反対に R_2O_3 は増す。したがって $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ は細粒土ほど小さくなる傾向がある。

(iii) SiO_2 および Al_2O_3 は地表土ほど多く、 Fe_2O_3 は少ない。これは SiO_2 および Al_2O_3 が比較的安定な状態で鉱物中に存在するに対し、 Fe_2O_3 は相対的に不安定であるため、茫流されることの大きい位置にあるとき、そのような結果が表われるものと解される。

二、三の粘土鉱物に対していえることは;

(i) カオリナイト、ハロサイトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が低い (2~3) のに対し、モンモリナイト系の粘土鉱物は比較的高い値を示す。

森麟氏が電気浸透法によって実測された¹⁷⁾ ζ -ポテンシャルを参照してみると、ベントナイトの ζ が -0.031V であるに対し、カオリン粘土が -0.008V であることが得られている。

これは上で述べたことを裏付ける結果である。すなわちモンモリナイト系粘土鉱物よりなるベントナイトの ζ が大きく、それに対しカオリン粘土の場合は非常に小さい。

(ii) 東京地方の沖積粘土の ζ -ポテンシャルが $-0.010 \sim -0.020$ と比較的小さいのは、珪酸比が小さいことの影響よりも海成堆積による Na あるいは Mg 陽イオンの影響が大きいことにあるように思える。

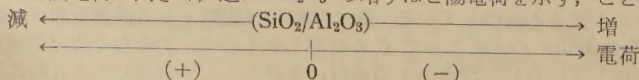
(iii) 関東ロームと呼ばれる土の ζ -ポテンシャルがきわめて低く、ときとして一般土の反対の極性を示すことがある ($-0.005\text{V} \sim +0.005\text{V}$) のは、火山灰質土はアロフェン粘土鉱物の存在が著しく、 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ が非常に小さいためであると考えられる。(これは R_2O_3 の中 Fe_2O_3 の含有比が大きいことによる)。

3) 自然土の実用電気浸透係数

(特に東京沖積層土の場合)

(1) 式における電気浸透係数 k_e に、土の間ゲキ率 ($e/1+e$) および毛管わい曲度の逆数 ($1/\alpha$) を乗じ、 $C_e = k_e \cdot (e/1+e) \cdot (1/\alpha)$ で表わして、これを実用電気浸透

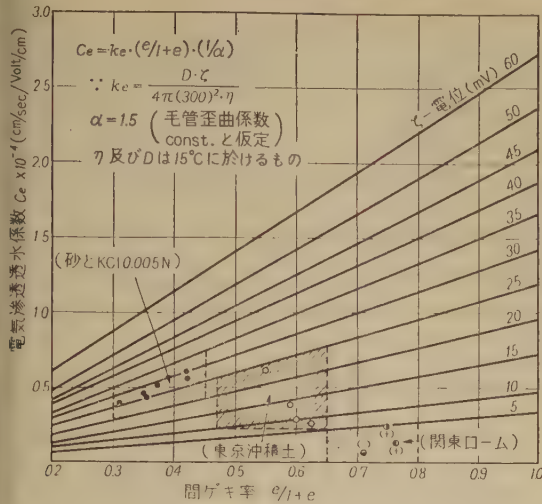
14) Mattson の実験は AlCl_3 と Na_2SiO_3 との混合割合によって $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を変え、その電荷の状態をしらべている。 SiO_2 の多くなるほど陰電荷が大きく、逆に Al_2O_3 の増すほど陽電荷を示す、ことを指摘している。



15) 川村, 船引: 土肥 No. 10, p. 201 (1936) 参照。

16) Gedroiz: Kolloidchen-Beih. No. 29, p. 194 (1924) による。

17) 森麟: 土木学会誌, Vol. 37, No. 11, pp. 13~17 参照。



第5図 東京地方における電気浸透係数の範囲

係数と呼ぶこととすると、有効値 A_0 および l は見掛けの A および L とすることができるので、電気浸透量は $q_e = C_e \cdot E/L \cdot A$ で表わされ実用上便利となる。

土の毛管歪曲度を $\alpha = 1.5^{18)}$ と仮定し、また土中の水の粘性および電媒常数を純水の 15°C におけるものと同じであるとした場合の C_e は、 $\zeta = e/l + e - C_e$ の関係をもって第5図のように表わすことができる。

第5図に示すものは、東京地方における沖積粘土、関東ロームおよび相模砂 (0.005N KCl の液相) の $e/l+e$ と ζ から C_e を求めたもので、それぞれの範囲はハッチで示した。

東京地方の沖積土は 0.5×10^{-4} cm/sec/V/cm 以下の C_e となり、Leo Casagrande¹⁹⁾が報告している、Boston blue clay および very fine sand の $2 \sim 3 \times 10^{-4}$ cm/sec/V/cm の電気浸透係数より小さい値である。

Boston clay が東京沖積粘土よりも大きい C_e を示すことは堆積様式から当然ではあろうが、Casagrande の報告されている値は過大であるように思える。

筆者の毛管歪曲の考えを Boston clay の場合に入れると、 C_e は $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-4}$ cm/sec/V/cm で、その値を逆算して ζ -ポテンシャルを求めると $70 \sim 80$ mV となる。

一般土ではこのように大きい ζ をもつものではなく、前にも述べたように、土と水との性質や堆積様式によって $10 \sim 20$, $5 \sim 10$, $20 \sim 30$ mV 程度のものである。

5. 電気浸透流動と動水の流動との比較

毛管中を流れる液の流量に関し、電気浸透によるものと動水的原因によるものとを理論的に比較するに、前者は (1) 式より、また後者は Poiseuille の法則により表わすと;

$$\left. \begin{aligned} q_e &= k_e \cdot i_e \cdot A_0 \\ q_h &= k_h \cdot i_h \cdot A_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

与えられる。両式は形式上全く類似する。

また両者の流速分布は第1図で示した形状が理論的に想像されている。

(2) 式において、 q_e , q_h はそれぞれの浸透流量、 $k_e (= D/\eta \cdot \zeta \cdot 1/4\pi)$, $k_h (= r^2 \cdot r_w/8\eta)$, $i_e (= E/l)$ および $i_h (= H/l)$ であり、また r : 毛管半径, H : 水頭, A_0 : 毛管の有効断面積である。

いま見掛けの加圧面積あるいは加電面積を A とし、土の間ゲキ比、見掛けの長さおよび毛管歪曲度を、それぞれ e , L および α で表わすと、 $A_0 = A \cdot (e/l+e)$ および $l = \alpha \cdot L$ となるから、(2) 式は次の (3) 式に示すように書き改められる;

$$\left. \begin{aligned} q_e &= k_e \cdot (e/l+e) \cdot (1/\alpha) \cdot (E/L) \cdot A \\ q_h &= k_h \cdot (e/l+e) \cdot (1/\alpha) \cdot (H/L) \cdot A \end{aligned} \right\} \dots\dots (3)$$

(3) 式中、 k_e は前に述べた電気浸透係数で、これは界面の電気的性質と液の物理的性質のみによって定まり、毛管の形状、大きさの函数ではない。一方 k_h は毛管の大きさと液の物理的性質によるものである。

また $(e/l+e) \cdot (1/\alpha)$ は毛管の構造、あるいは土粒子の組織によるもので、土粒子そのものの粒径、粒度およびつまり方によるものであることは前に述べたとおりである。

したがってこれらは土の骨格構造と界面の物理、化学的性質とによる土自身の固有性質であるので、これを便宜上統一して、 $k_e \cdot (e/l+e) \cdot (1/\alpha) = C_e$, $k_h \cdot (e/l+e) \cdot (1/\alpha) = C_h$ とすると、(3) 式は;

$$\left. \begin{aligned} q_e &= C_e \cdot E/L \cdot A \\ q_h &= C_h \cdot H/L \cdot A \end{aligned} \right\}^{20)} \dots\dots\dots (4)$$

と表わすことができる。

また k_e と k_h の関係を次のような考えによって理論的に証明できる。

電気浸透によって一方に流動せしめた水を放流しないでそのまま移動せしめていくと、移動した水は電気浸透に反する動水の浸透を起す。

18) 浅川: 土木学会論文集, No. 54 (1958), pp. 48~55 参照。

19) Leo Casagrande: Pro. of the Confe. on Soil Stabilization (1952) pp. 84~100.

20) Leo Casagrande の示した形式と全く同じであるが、彼は $(1/\alpha)$ の考慮が欠けている。

したがって電気浸透が進むにつれて動水圧も大きくなるので、浸透量は減少し、ついにどの方向にも水が移動しない平衡状態に達する。

これは両浸透圧力が平衡したときであるから、この浸透圧の代りにそのときの浸透流量を用い、両者のそれが等しいとして (2) 式から、

$$k_e \cdot i_e \cdot A_v = k_h \cdot i_h \cdot A_v$$

$$\therefore k_h = (i_e/i_h) \cdot k_e$$

$$\text{あるいは} \quad = k_e \cdot E/H \quad (21) \dots \dots \dots (5)$$

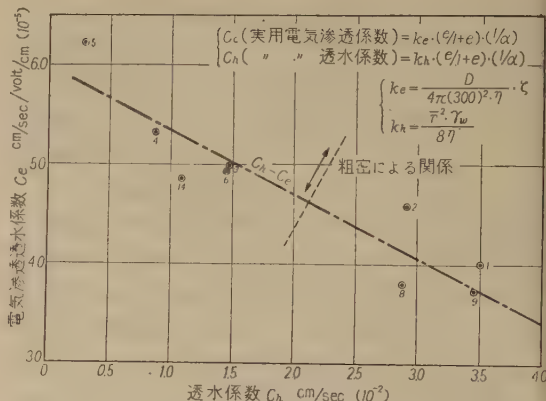
の関係が得られる。

ここに H は浸透平衡時の水頭、すなわち移動した水位の最大値である。 E は電気浸透の加電圧である。

第6図は k_e-k_h の関係を表わす代りに、 C_e-C_h の関係を実測結果から表示したもので、(5) 式 (k_e-k_h の関係) の意味をよく反映している。

また図から、Casagrande も述べているように C_h の変化に対し C_e の変化の幅は小さいものである。

C_e-C_h の関係が負の相関を示すことは、 C_e が直接毛管径の大小に関係しないに対し、 C_h は毛管径の二乗に比例するものであることによる。 C_e では単一毛管の径が小さくなれば相対的に e が大きくなるので、逆にその



第6図 実用電気浸透係数と透水係数との関係

値が大きくなっていくに対し、 C_h は毛管径によって直接支配される。

電気浸透の流動と動水的流動との相似、相違の指摘と流動原因などを第7表に示すように詳細に分類してみた。

6. 電気浸透脱水の理論的考察

1) 動水勾配の変化と電圧勾配の変化²¹⁾

第7図(a)に示すような水で飽和されている毛管を電

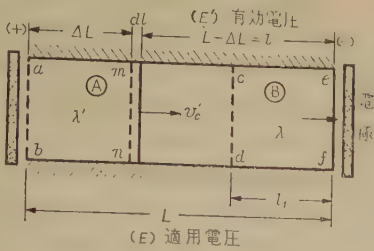
第7表 動水流と電気浸透流の相似点と相違点

要 因	比較	動 水 的 流 動	電 気 浸 透 的 流 動	備 考
浸 透 の 原 因		動水圧力	電場と界面二重層中の電荷による電気張力	電気エネルギー→運動エネルギー 位置エネルギー→運動エネルギー
流 速 分 布 の 形 状		拋物線形状	二重層部分(固着層を除く)が拋物線形、自由水部分は最大速度点と直線形	相対的に毛管壁面に垂直な流速分布 完全な拋物分布。(相違)
浸透係数	デイメンジョン	cm/sec(L・T ⁻¹), ($\frac{\gamma^2 \cdot \gamma_w}{8\eta}$)	cm/sec/Volt/cm (L ² ・T ⁻¹ ・E ⁻¹) (const.・D/η・ζ)	単位ポテンシャルに対して同じ。(相似)
支配条件		毛管の形状、半径及び液の物理量	界面の電気的性質と液の物理量	電気浸透では毛管径は直接影響しない。
間 隔 量		毛管形状、半径を支配する	毛管形状と直接関係をもたない	動水流では毛管径が直接関係する。(相違)
ポテンシャル		$i_h = H/l$ (無名数)	$i_e = E/l$ (Volt/cm)	共にポテンシャルの大小に比例する。(相似)
流 動 効 果		$q_h/A_v \cdot l = k_h \cdot i_h/l$ 毛管径の大小に比例(細粒土に対して小)	$q_e/l \cdot A_v = k_e \cdot i_e/l$ 毛管径には無関係(細粒土に対して大)	i_h, i_e が共に相似するから、支配条件は k_h, k_e となる。従って k_h は毛管径に関係するに対し、 k_e は無関係。(相違)

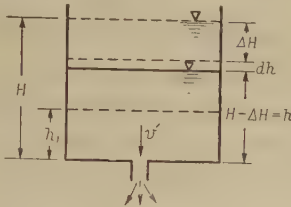
21) E. C. W. A. Geuze は Pro. 2nd Inter. Conf. on the Soil Mech. and Found. Eng. (1948) pp. 153~157 に適切な装置によって電気浸透と動水との関係を実測し、理論的にもその過程を証明している。

平衡時における k_e と k_h の関係は解析は異なるが、結果は同じである。

22) 脱水時の有効電圧勾配(浸透に有効な電圧勾配の意味)の考え方は駒形氏の思想にもとづく。
(駒形: 電気化学会誌, Vol. 11, No. 3, pp. 13~16)



第7図(a) 電気浸透脱水



第7図(b) 水槽中の水の排出

場におくと、毛管水は電気浸透によって一方に移動する。水は移動するにまかせ、補給されなければ、その量だけを毛管中にて損失していくことになる。

毛管水が減少していくと、電導度の低い部分が多くなるので、全体の電導度が脱水とともに減少していくわけである。

そのことは一定の電極間に一定の電場電圧を与えるとき、実際に浸透にあずかる電圧は（電気浸透を起せしめる有効電圧）脱水とともに小さくなっていくことを意味するものである。すなわち脱水の進捗につれて電気浸透速度も減少することになる。

この現象は、排水口の大きさに比して有限な水域をもつと考えられる水槽の自然放水と類似するもので、浸透の場合の境界面の移動過程がちょうど水槽の水位変化に相当する。両者の相違はポテンシャル・エネルギーの性質のみであるので、動水勾配の時間的变化を有効電圧勾配の変化に置き換えることによって電気浸透脱水の問題を解析しうる。

2) 脱水の時間過程

電気浸透脱水において、次に示す仮定をおくと、毛管水がもとの位置 L から任意の距離 l_1 に達するに要する時間 t やその時間における理論脱水量を求めることができる。

【仮定条件】

(a) 脱水開始後任意の時間 t における、浸透に有効

な電圧 E' は、第7図(a)に示す⑧部に働く電圧であるとする。すなわち有効ポテンシャル i_e' は $E'/(L - \Delta L)$ である。

($E' = E - \Delta E$, ここに E は加電圧で、 ΔE は浸透に有効でない電圧、すなわち損失電圧である)。

また移動境界面 $m \sim n$ をもって④部を⑧部と区分し、④部の固着水は、電導のみに有意であって、浸透には無関係な毛管水とする。

(b) 脱水中、界面には二次的な変化、すなわち温度変化および電気的性質の変化が生じないものとする。

(c) 毛管壁は充分剛なもので、脱水にともなう収縮が一応起らないとする²³⁾。

(d) ④部の比電導度を κ_A 、⑧部の比電導度を κ_B とする。

電気浸透による毛管水の移動速さは、(1)式を参照して次の条件が考えられる。

$$\begin{cases} t=0 \text{ (初期にて)}, & v_e = k_e \cdot i_e, (i_e = E/L) \\ t=t' \text{ (任意の時間にて)}, & v_e' = k_e \cdot i_e', (i_e' = E'/(L - \Delta L)) \\ t=T \text{ (} m \sim n \text{ が } e \sim f \text{ に達する時間にて)} & v_e \cdot T = 0, (l=0) \end{cases}$$

また境界面 $m \sim n$ が dl だけ移動するに要する時間を dt とすると、移動速さは;

$$v_e' = - dl/dt \dots \dots \dots (6)$$

(6) 式と $t=t'$ における速さの条件から、

$$- dl/dt = k_e \cdot E'/(L - \Delta L) = k_e \cdot E'/l \dots \dots \dots (7)$$

有効電圧 E' は、⑧部の電気抵抗を R_B とすると、その比電導度が κ_B であるから、

$$E' = R_B \cdot i = (l/A_0 \cdot \kappa_B) i_t \dots \dots \dots (8)$$

ここに i_t は、加電圧 E の下での任意の時間 t における見掛けの電流値である。

したがって④部の損失電圧は;

$$\Delta E = E - E' = (\Delta L/A_0 \cdot \kappa_A) i_t \dots \dots \dots (9)$$

(8) および (9) 式より加電圧 E と有効電圧 E' との関係は、

$$E' = \frac{E}{(\kappa_B/\kappa_A)(L/l) - (\kappa_B/\kappa_A) + 1} \dots \dots \dots (10)$$

で表わされる。

(10) 式を (7) 式に代入して、

$$- \frac{dl}{dt} = k_e \cdot l/l \left\{ \frac{E}{(\kappa_B/\kappa_A)(L/l) - (\kappa_B/\kappa_A) + 1} \right\} \dots \dots (11)$$

23) 実際には収縮が起り、またその収縮を検討することが本文の目的であるが、解析を簡明とするために先ず非収縮条件を考え、別の見解から収縮を取扱うようにした。

$c \sim d$ までの脱水を考えるに、(11) 式を L から l_1 まで積分すると、

$$t = - \frac{1}{k_e \cdot E} \int_L^{l_1} \{(\kappa_B/\kappa_A)L - (\kappa_B/\kappa_A)l + l\} dl \\ = \frac{1}{k_e \cdot E} \{2L(\kappa_B/\kappa_A)(L - l_1) \\ + (\kappa_B/\kappa_A - 1)(l_1^2 - L^2)\} \dots \dots (12)$$

これが L から l_1 まで脱水されるに要する時間を求める理論式である。

$t=T$ (脱水完了) は (12) 式において $l_1=0$ であるから

$$T = \frac{1}{2k_e \cdot E} \left\{ L^2 \cdot \frac{\kappa_B + \kappa_A}{\kappa_B} \right\} \dots \dots \dots (13)$$

3) 任意の時間までの脱水量と脱水率

任意の時間 t における脱水量は $q_{e,t} = (L - l_1) \cdot A_v$ である。(12) 式の二次式を解いて l_1 を求めると、

$$l_1 = \frac{L\kappa_B - \sqrt{L^2\kappa_A^2 + 2k_e \cdot E \cdot t \cdot \kappa_A(\kappa_B - \kappa_A)}}{\kappa_B - \kappa_A} \dots (14)$$

であるから、理論脱水量は、

$$q_{e,t} = A_v \left\{ \frac{-L\kappa_A + \sqrt{L^2\kappa_A^2 + 2k_e \cdot E \cdot t \cdot \kappa_A(\kappa_B - \kappa_A)}}{\kappa_B - \kappa_A} \right\} \dots \dots \dots (15)$$

またその脱水率を w とすると、 $w = q_{e,t}/A_v \cdot L$ となる。あるいは $A_v \cdot L = W_0 = (V - V_s)\gamma_w$ (初期含水量) であるから、 $w = q_{e,t}/(V - W_s/G_s)\gamma_w$ と表わすこともできる。

ここに V_s , W_s および G_s はそれぞれ土粒子の容積、重量および比重、 V は土の全容積、 γ_w は水の単位体積重量である。

4) 電導度および電流値の時間変化

最初の仮定にて毛管の変形は起らないと考えたので、電場電圧 E が一定となるようにすると、電導度の減少は毛管水の脱水のみによって起るとされる。

いま任意の時間における④部の電導度 λ_A と⑩部の電導度 λ_B とは、それぞれの比電導度が κ_A , κ_B であり、槽恒数²⁴⁾が $K_A = \Delta L/A_v$, $K_B = (L - \Delta L)/A_v$ であるから、

$$\left. \begin{aligned} \lambda_A &= \kappa_A \cdot \Delta L/A_v \\ \lambda_B &= \kappa_B \cdot (L - \Delta L)/A_v \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

と表わすことができる。

また任意の時間における両者の比率は、

$$\lambda_A/\lambda_B = (\kappa_A/\kappa_B)(\Delta L/(L - \Delta L)) \dots \dots (17)$$

となり、それは ΔL の時間変化によって変化してくるものである。すなわち $t=0$ では $\Delta L=0$ であるから $\lambda_A/\lambda_B=0$ であり、 $\Delta L=L/2$ にては $\lambda_A/\lambda_B=(\kappa_A/\kappa_B)$ となり、 $\Delta L \rightarrow L$ となるに従って $\lambda_A/\lambda_B=\infty$ となる。また $\Delta L=L$ ($t=T$ にて) $\lambda_A/\lambda_B=0$ となる。

一方電流値の時間変化をとると、 t 時間経過後の電圧 E と電流 i_t の関係は (8) 式と (9) 式より、

$$E = i_t/A_v \cdot \left\{ \frac{L\kappa_B - l(\kappa_B - \kappa_A)}{\kappa_A \cdot \kappa_B} \right\} \dots \dots (18)$$

である。一方初期の電圧 E , 電流 i_0 の関係は

$$E = (i_0/A_v) \cdot (L/\kappa_B) \dots \dots \dots (19)$$

で表わされる。電場電圧 E は常に一定であるとしたのであるから、(18) を (19) 式に代入し、また $l=l_1$ として (14) 式に入れ、 i_t/i_0 として整理すると、

$$i_t/i_0 = \frac{L \cdot \kappa_A}{L\kappa_B - l(\kappa_B - \kappa_A)} \\ = \frac{L \cdot \kappa_A}{\sqrt{L^2 \cdot \kappa_A^2 + 2k_e \cdot E \cdot t \cdot \kappa_A(\kappa_B - \kappa_A)}} \dots (20)$$

をうる。

(20) 式は、初期電流 i_0 に対する各時間における電流 i_t の比であるから、 $t=0$ にて $i_t/i_0=1$, $t=T$ にて $i_t/i_0 \rightarrow 0$ なる変化過程をたどる。

i_t/i_0 の実測結果は、逆に脱水度を知る上に好都合な過程を反映するものである。あるいは脱水に伴う収縮を結果的に考察するに便利となる。

5) 比電導度 κ_A および κ_B を求めること

⑩部の比電導度 κ_B は、まだ脱水が始まらない通電初期の比電導度と考えてよいから、初期電導度 $\lambda_0 (=i_0/E)$ と最初の試料槽恒数 $K_0 (=L/A_v = \alpha \cdot L_0/A(e/1+e))$ とを知ると、

$$\kappa_B = \{A(e/1+e)/\alpha \cdot L_0\} \cdot \lambda_0 \dots \dots \dots (21)$$

より得られる。

ここに L_0 : 見掛けの試料厚さ、 A : 見掛けの試料断面積、 α および e は、毛管わい曲度および間ゲキ比である。

また④部の比電導度 κ_A は、脱水終了時の比電導度とみなしてよいから、脱水終了時の電導度 $\lambda_T (=i_T/E)$ とその時の試料槽恒数 $K_T (=L_T/A_v')$ とから、

$$\kappa_A = A/\alpha \cdot \lambda_T \cdot \left\{ \frac{1 - H_0(L - \Delta L_s)}{L - \Delta L_s} \right\} \dots \dots (22)$$

* 比較のために排水口の面積が a , 水槽の水域面積が A である場合の排水時間過程を示すと;

$$t = - \frac{A}{a\sqrt{2g}} \int_H^h \frac{dy}{\sqrt{y}} = \frac{A}{a\sqrt{2g}} \cdot 2(\sqrt{H} - \sqrt{h}), \text{ また } T = A/a \left(\sqrt{\frac{2H}{g}} \right)$$

24) 浅川: 土木学会論文集, No. 54 (1958) pp. 52~53 参照。

よりうる。

実際には脱水終了を完全に認め得ないので、電流減少率が定常的になったときを脱水終了とし、その時の電導度を λ_T 、試料厚さおよび有効断面積を L_T (実際には毛管長さをとる) および A_v' とする。

L_T は脱水によって収縮した毛管長さであるから、その収縮量を ΔL_s とすると、 $L_T = \alpha(L_a - \Delta L_s)$ である。一方 A_v' は、間ゲキ厚さを H_0 とすると、 $A\{1 - H_0/(L - \Delta L_s)\}$ で表わされるから、

$$K_A = \alpha/A \left\{ \frac{(L - \Delta L_s)}{1 - H_0/(L - \Delta L_s)} \right\}$$

となるので、 κ_A は (22) 式となる。

6) 収縮による理論値の修正

仮定条件では、解析を簡単にするため、毛管は十分剛なもので、脱水による収縮を考慮しなかった。しかし実際上、 $P_K > P_R^{25)}$ の条件にある土では脱水によって収縮が起る。

いま脱水中のある時間 t における電導率比率 (λ_A/λ_B) が収縮した場合でも、それを考慮しない場合と同じであるとする、前に述べた理論式は収縮した毛管長さとお有効断面の減少を修正量として入れればよいことになる。

ある時間における軸方向収縮量を ΔL_{st} とすると、その時の毛管長さは $L_t = \alpha(L - \Delta L_{st})$ であり、有効断面積は $A_{v,t} = A\{1 - H_0/\alpha(L - \Delta L_{st})\}$ であるから、これを考慮して (15) 式を修正すると、次式のようになる。これは各時間ごとの実測量を入れて修正した半理論式である。

$$q_{e,t} = A\{1 - H_0/\alpha(L - \Delta L_{st})\} \times \left[-\frac{\kappa_A \cdot \alpha(L - \Delta L_{st}) + \sqrt{\{\alpha(L - \Delta L_{st})\}^2 \cdot \kappa_A^2 + 2k_0 \cdot E \cdot t \cdot \kappa_A(\kappa_B - \kappa_A)}}{\kappa_B - \kappa_A} \right] \dots (23)$$

7. 脱水に伴う土の収縮機構

1) 毛管圧縮力と毛管張力

土の毛管作用は capillary-tube hypothesis と capillary-potential hypothesis との二つの考え方で説明されている²⁶⁾。

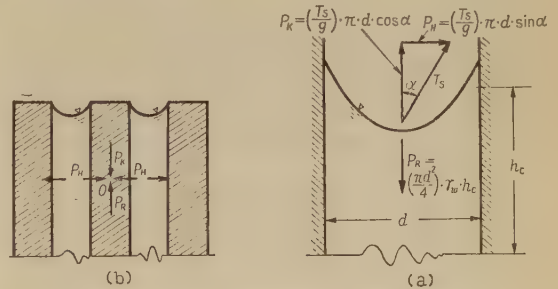
土の毛管が完全に飽和されているような場合には capillary-tube hypothesis を引用し、未飽和毛管では

capillary-potential hypothesis によると考えた方が容易になる。

いま土の毛管平均直径を d とすると、毛管水柱の上端にて (厳密には土粒子壁と水との界面) 水を引き上げる力すなわちメニスカスによる表面張力 (T_s/g (g/cm)) が接触角 α の方向をもって働く。

一方任意の水柱高さ h_0 は下方向に $\pi d^2/4 \cdot h_0 \cdot \gamma_w$ なる静水圧力を生ずる。

α 方向に作用していると考えられる表面張力を静水圧の作用方向に対比せしめるため垂直と水平力とに分解すると、垂直分力と水平分力とはそれぞれ $(T_s/g) \cdot \pi \cdot d \cdot \cos \alpha$ および $(T_s/g) \cdot \pi \cdot d \cdot \sin \alpha$ で表わされることになる (第8図(a) 参照)。



第8図 理想毛管における圧縮力と張力

以上の毛管軸方向力を第8図(b)に示すような管壁の任意点Oについて考えると、メニスカスによる垂直分力は壁に対し圧縮力となり、静水圧力は張力として作用することとなる。

したがって $P_K = (T_s/g) \cdot \pi \cdot d \cdot \cos \alpha$ は軸方向毛管圧縮力を表わし、 $P_H = (T_s/g) \cdot \pi \cdot d \cdot \sin \alpha$ は水平方向毛管圧縮力を表わすものである。また $P_R = \pi d^2/4 \cdot \gamma_w \cdot h_0$ は毛管張力を表わすものである。

上式中、 T_s : 単位長さ当りの表面張力 (純水とガラス界面にて $T_s = 72.8$ dyne), g : 重力の加速度, γ_w : 水の単位体積重量および h_0 : 毛管水柱高さである。

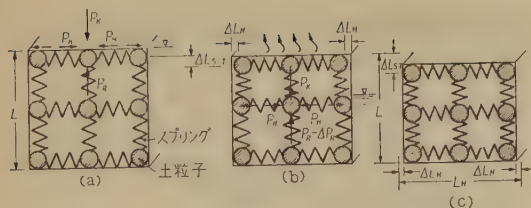
2) スプリングアナロジーによる収縮様相の考察

土粒子骨格を第9図に示すようなバネの組合せ構造と考え、そのバネに作用する力を上で述べた毛管水による圧力と張力のみであるとする、土の収縮、膨張の様相

25) p_K : 毛管圧縮力, p_R : 毛管抵抗力 (土粒子骨格の反力)

26) Capillary-tube hypothesis は Terzaghi の思想にもとづく。

(参考) (i) Highway Res. Bd. "Frost Action in Roads and Airfield" pp. 66~77.
(ii) Krynine: Soil Mechanics. pp. 33~40.
(iii) Terzaghi: Erdbaumechanik. pp. 93~100.
(iv) 最上武雄: 土質力学, pp. 48~55.



第9図 スプリングアナロジーによる土の収縮様式

を考察しやすい。

第9図(a)は、毛管が飽和されていて、スプリングに働く力 P_K と P_R および左右の P_H がちょうど平衡の状態にある初期条件を表わしたものである(第8図(a)の状態)。この状態では、スプリングは伸びも縮みも生じないことになる。

上面から毛管水が取られるか移動するかによって水位が Δh_c だけ降下して第9図(b)の状態になると、張力は $\Delta P_R = (\pi \cdot d^2/4) \cdot \gamma_w \cdot (h_c - \Delta h_c)$ に相当する力を減ずることとなる。また圧縮力は脱水された部分の毛管径が小さくなるので増す。

それら軸方向力の非平衡によって(両者の差に相当する力)スプリングは $\Delta L_{s,t}$ の縮みを生ずる。

さらに脱水された部分では、土粒子をとり巻く水の affinity あるいは粒子間の attraction の増加によって収縮力が累加される (capillary potential の考え方)。

スプリングの縮みの停止は、それら累計収縮力とスプリング固有の弾性反力とが平衡したときで、その固有値は土の種類と状態によって異なり、それが大きいものでは当然小さい縮みを生ずるわけである²⁷⁾。

脱水による土の収縮は、上で述べたように仮説的にも二段階によることが知られる。

東大最上教授は、粘土の収縮実験でそれを指摘されている²⁸⁾。その機構が上で述べたことによるものであるかどうかは判然としないが、異なった原因による収縮様相を示すことは実験結果でも明かである。

筆者の考えでは、第1段階の収縮過程は、毛管自由水の移動による張力の減少のために起り、第2段階では吸着水の affinity による土粒子間の attraction の増大のために起るものとしている。もちろん第1段階が終って第2段階に移っていくものではなく、脱水に伴って同時に起るものであるが、自由水が移動した後は、後者の原

因のみによる収縮が継続されると考えるものである。

脱水後粘土は収縮固結の状態を維持されているが、これは後者が粒子を膠着せしめる効果となるからで、毛管に水が与えられない限り永久的なものとなる。

第9図(c)は、上で述べたことを示すものである。

電気滲透による脱水は、自然界の蒸発によるものとその土に及ぼす影響は同じではあるが、前者は毛管の大小に関係なく、人為的に与える加電圧のみで左右されるに對し、後者は、毛管の大小と自然界の相対湿度、乾燥度に支配されるので、収縮も緩慢であり、不規則でもある。

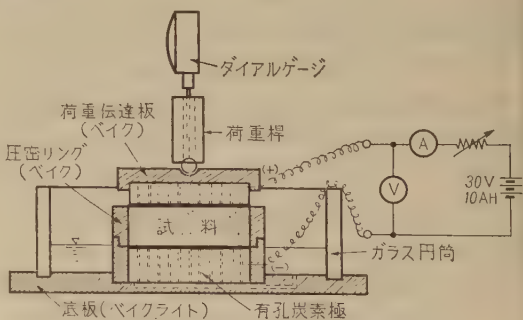
前者の場合、脱水速度が早く、それに対応して収縮も早いわけである。

間ゲキ水圧差による圧密の場合も同じことで、圧密は毛管径あるいは透水性によって速度が支配される。電気滲透はその点に重要な意義をもつこととなる。

8. 実験結果の考察

1) 実験装置および測定方法

(a) 装置: 第10図に示すような固定リング式圧密装置を用いた。



第10図 電気滲透(脱水)試験装置

この圧密リングは、内径 50 mm、高さ 17.3 mm、肉厚 6 mm のベイクライト製のものである。上下の透水板は電極を兼用するため、小さい孔を一面に開けたグラファイト板とした。

また荷重装置やダイヤルゲージを絶縁せしめるため、上部の荷重伝達板、下部底板、貯水箱をベイクライトとガラス円筒とした。

電極は下側を陰極とし、脱水された水は極の孔を通して底板の溝から外に排出されるようにした。また圧密荷重を必要とする場合にはレバー式荷重装置を用いた。

27) Terzaghi は収縮による粘土の固結時弾性係数を $E' = C_s \cdot P_K$ の関係で表わし、 C_s を土の性質によって定まる係数としている。自然上では、 C_s は土の種類のみによるものでなく、粒子のつまりや事前に受けていた圧力も考慮されねばならない。

28) 最上: 土質力学, pp. 52~55.

電気回路は電源として 30V, 10A hr の蓄電池を用いた以外には第 2 図に示したものと同じである。

(b) 試料: 本報では、電気滲透脱水の様相と収縮の状況などを知るための予備実験の段階であるので、いろいろな条件の土についての実験は行わないで、その現象が判然となるような粘土 (埼玉ベントナイト系粘土) 1 種を用いた。

試料の初期条件として、それが飽和されていて、かつ軟さの度合が常に一定となるようにするため LL テスターによって調整し、リングに詰めるとき空ゲキができないようにした。

LL テスターによる叩数を 40 回となるように管理した。また試料練り混ぜに用いた水は蒸留水で、その界面動電位 (ξ -電位) は約 20mV であった (蒸留水中に懸濁した粘土の電気泳動²⁹⁾によって測定)。

2) 理論脱水率と実測収縮率について

第 (15) 式にもとづいて任意の各時間における脱水量 q_t をいろいろな電圧勾配条件について求め、それを換算初期含水量 $(V - W_s/G_s) \gamma_w$ で除して脱水率 w とし、時間 t と w との関係 (脱水過程) を第 11 図に示した。

この計算に用いた試料および界面条件は、 $A = 19.62 \text{ cm}^2$, $L = 1.735 \text{ cm}$, $G_s = 2.64$, $n_p = e/1 + e = 0.70$, $A_v = 13.73 \text{ cm}^2$, H_0 (間ゲキ高さ) $= 0.52 \text{ cm}$ で、 $\lambda_0 = 5.47 \times 10^{-3} \text{ mho}$, $\lambda_T = 1.18 \times 10^{-3} \text{ mho}$, $\xi = 20 \text{ mV}$, $k_e =$

$1.43 \times 10^{-4} \text{ cm/sec/V/cm}$ であり、 $\alpha = 1.5$ としての κ_A および κ_B は $\kappa_A = 2.9 \times 10^{-2} \text{ mho cm}^{-1}$, $\kappa_B = 1.55 \times 10^{-2} \text{ mho cm}^{-1}$ である。

第 11 図の結果から次のことが知られる;

電圧勾配 14.4 V/cm による理論脱水率 w の時間過程と実測収縮率 $\Delta L/L$ の時間過程とを比較すると、両者はともに 50~60 min にて減少率がきわめて少なくなる。また w が 100% 脱水されるとき $\Delta L/L$ は 10~12% を示した。

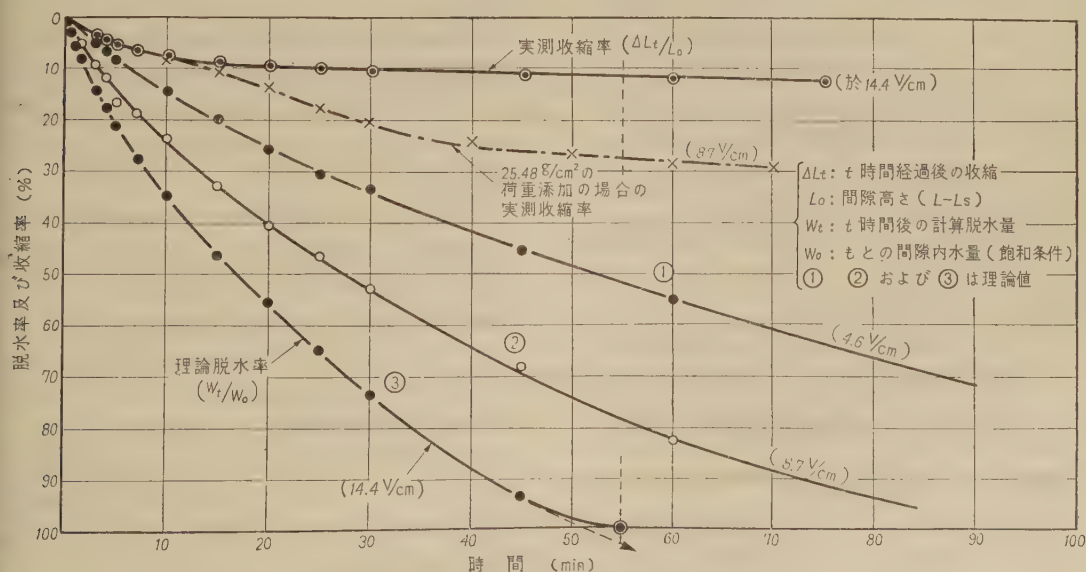
いま理論脱水が一応正しいものであると仮定すると、脱水率 100% とそれに対応する収縮率の差は、土の固有弾性反力に相当する収縮抵抗効果を示すものであると考えて差支えないことになる。

また電圧勾配 8.7 V/cm の場合を比較すると、25.48 g/cm² の附加荷重で、 w と $\Delta L/L$ との両過程はずっと接近したものとなる。すなわちわずかの外力を附加することだけで、かなり大きい収縮を期待できる。($p = p_s + U_w$ において U_w が短時間に 0 となり、 $p = p_s$ として外力が作用するためと思う)。

3) 加電圧による収縮速度の変化

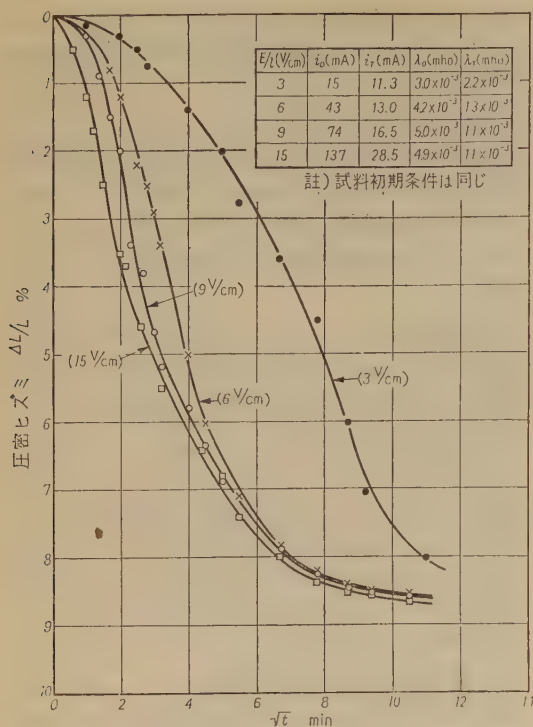
適用する電圧の大小は、脱水の時間過程すなわち脱水速度を左右するものであるということには前に述べ、その理論値を第 11 図で示した。

脱水度が大きいことは、土の収縮速度を早めることは



第11図 理論脱水率の時間過程と実測収縮率

29) 飯島: 膠質学, pp. 341~347.



第12図 いろいろな電圧勾配下の時間—収縮の関係

勿論のことではあるが、収縮度は必ずしも理論脱水度と同じ比率で起るものではない。第12図は電圧勾配の変化によるおのおのの実測収縮率の時間過程を示したもので、その結果から次のようなことが考察できる；

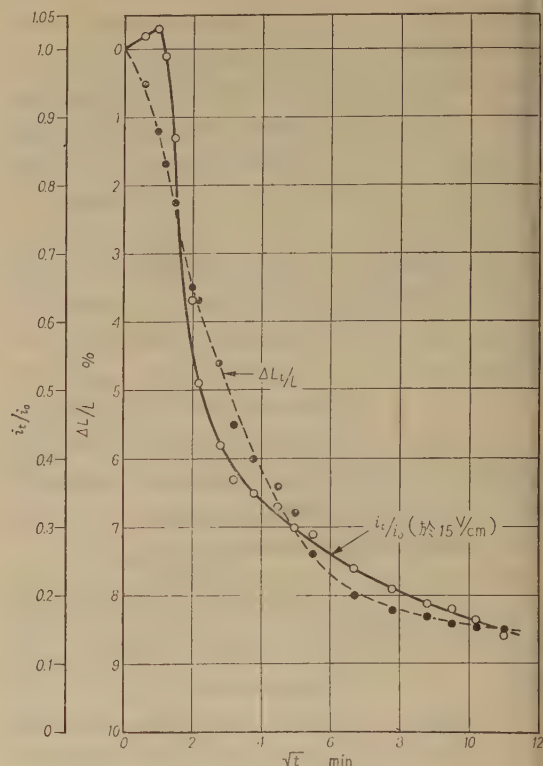
(i) 電圧勾配が大きくなると、収縮速度は大きくなるが、脱水率が100%となる付近では（脱水の進捗が低くなること）、収縮度は電圧勾配にほとんど関係なく初期条件の同じ土では—様な収縮率を示す。

(ii) 加電初期における収縮速度は、電圧勾配の大きさに左右され、それが大きいものでは早く、収縮の状況は脱水過程とよく似たものである。

しかし電圧勾配が相対的に小さいもの（例えば第12図における3 V/cmの場合）では、収縮速度は他の電圧勾配によるものより遅く、一定収縮率に達するのに相当時間的な遅れを示している。

4) 電流減少度と収縮度の類似性

土の収縮は脱水に伴って起り、また電流値は加電圧が一定ならば脱水が進捗するにしたがって減少していくものであるから、収縮度と電流値減少との時間過程は、ともに脱水度に支配されるものである。したがって両者の時間的な変化の傾向には、何らかの類似性があることを



第13図 ある電圧勾配下での電流減少率と収縮率との対比

予想できる。

いま各時間における収縮度を—軸ヒズミ $\Delta L_t/L$ で表わし、電流減少率を i_t/i_0 （ここに i_0 ：初期電流値）で表わすと、第13図に示すような結果を得た。それによると $\Delta L_t/L$ と i_t/i_0 とは形状的によく一致していることが知られる。

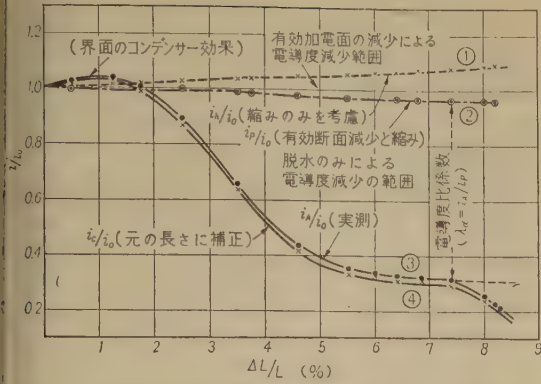
この結果から、 i_t/i_0 の定常的になる時間を知ること、収縮の完了と状態を推定することができる。また脱水速度がどの程度のものであるかも知れる。

i_t/i_0 曲線にて通電直後電流値が一時増すのは土のコンデンサー効果によるもので、これは界面性質あるいは土の含水状態などの目安となる。

5) 土の収縮と電流変化についての省察

電流値の減少は脱水のみの函数として理論値を検討しなければならないのであるが、実際には試料の収縮も伴うので、実測値には有効断面の縮少や軸方向の縮みの影響も介入するものである。

第14図は、それら収縮の影響をわけて考えた電流変化を示すものである。図に示すおのおのの曲線は、①：試料を一つの mass と考え、脱水もなく、断面の変化も

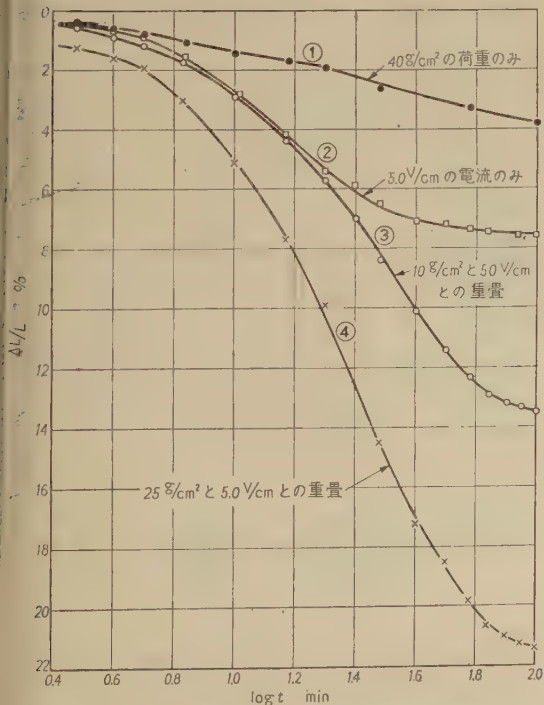


第 14 図 土の収縮と電流変化の関係

ないとしたときの電流変化, ②: 脱水のみを考えないで, mass の断面と厚さが変化する場合の電流変化, ③: 土に対する実測電流の減少, ④: 有効断面と縮みとを考慮して修正した実測電流の変化を示すものである。

①と②との変化範囲は, 有効加電面の減少による電導度減少の幅を表わし, また②と④との範囲は, 脱水のみによる電導度減少の幅を示すものとなるわけである。

第 13 図における i_e/i_0 の時間過程は④にもとづく修正した結果を表示した。修正値と実測のまゝの値との差



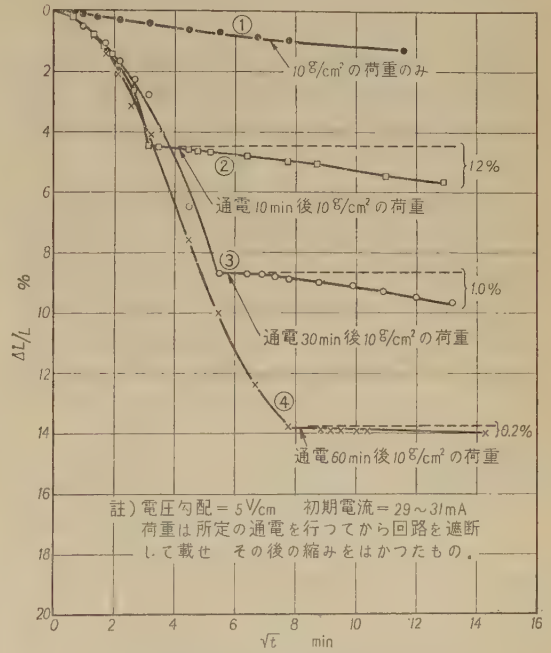
第 15 図 収縮によらず電気浸透脱水と
載荷重量の効果

はあまり大きくない。

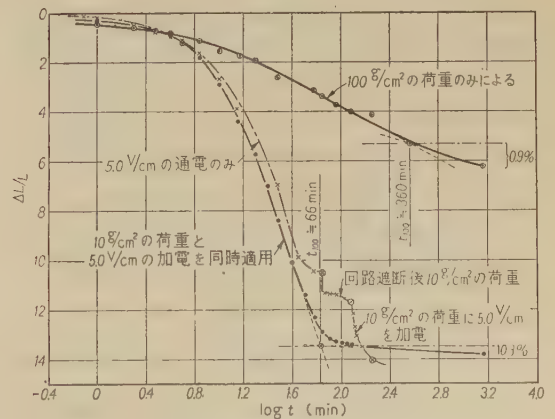
6) 圧密促進のための効果について

いわゆる土の圧密は, 間ゲキ水圧差と透水性によってその速度と量が異なる。また透水性は土の毛管径あるいは間ゲキの大きさに支配されるものであることは周知の事実である。

この圧密を短時間に促進せしめるには, 間ゲキ水を速かに脱水し, 間ゲキ水が負担している応力を早く軽減す



第 16 図 通電時間による収縮度と通電後の
荷重による収縮度の比較



第 17 図 収縮-時間曲線のタイプと二次圧
密効果の比較

ることである。

毛管径がきわめて小さい土に対しては、毛管径が支配因子となる方法（例えば自然に起る圧密や機械的方法による圧密）では上で述べた目的を達し得ないものである。

電気滲透脱水は前に述べたように毛管径にかかわりなく起るものであるから、この意味で圧密促進に有効な手段となる。

第 15, 16 および 17 図は、それぞれ電気滲透脱水による収縮度の比較をするために示したもので、それらの結果から、事前圧密度の増大、圧密後载荷による収縮程度、収縮—時間特性および一次圧密と二次圧密効果などの問題を検討した。実測結果から次のようなことが考察できる；

(i) 荷重を附加しなくとも単に脱水するだけで、かなり大きい圧密荷重に相当せる収縮が起る。第 15 図の曲線①と②は 40 g/cm^2 の载荷による圧密と 5.0 V/cm の電圧勾配による収縮とを表わしたものである。両者を比較するに、 100 min における圧密度は①の場合 3.8% であるに対し、②の場合はその約 2 倍で、 7.6% を示した。

また脱水と载荷とを同時に適用したものでは、さらに大きい圧密度となる。例えば③に示すように $10 (\text{g/cm}^2) + 5.0 (\text{V/cm})$ にて②の約 1.8 倍、①の約 3.5 の圧密度であった。簡単に①と②との合計圧密度と③の圧密度とを比較すると、荷重は $1/4$ であるにもかかわらず③の方が大きな量となる。④のように附加荷重のみを 25 g/cm^2 とすると、②の約 3 倍、③の 1.6 倍、①の 5.5 倍もの大きい圧密度を示した。

(ii) 収縮度は土の種類や加電圧の大きさによって多少ちがうが、一般に通電後 30 min までは直線的 ($\log t$) に増すが、その後は急速に収縮度が減じ、 60 min 経過するとほとんどそれが進捗しなくなる（第 12, 13 および 16 図参照）。

第 16 図は加電時間を $10, 30$ および 60 min と仕切り、それぞれの時間通電後 10 g/cm^2 の荷重を載せ、その後の収縮量を比較したものである。その結果によると、通電時間に応じ $1.2\%, 1.0\%, 0.2\%$ といった爾後の収縮量の少なくなっていくことが知られる。

(iii) 一般に粘土の圧密はきわめてゆるやかに起り、さらに大きい二次の圧密を生ずる。

それに対し電気滲透脱水による収縮はかなり急速に起り、二次圧密に相当する影響も少なくなる。それを比較するために第 17 図を示した。

その結果によると、一次圧密までの $\log t - (\Delta L/L)$ の直線部分の勾配 $\{(\Delta L/L)_2 - (\Delta L/L)_1\} / (\log t_2 - \log t_1)$ は 100 g/cm^2 の荷重のみの場合 4 であるに対し $10 (\text{g/cm}^2) + 5 (\text{V/cm})$ の場合には 14 で、後者の場合、きわめて急速な収縮を生ずることがわかる。

また一次圧密終了時間で比較すると、前者が 360 min であるに対し後者は 66 min でそれに達する。したがって約 $1/5$ の時間で約 2.5 倍の圧密を生ずることになる。附加荷重がさらに大きければ、一次圧密もいっそう速く、収縮量も相当大きくなることは第 15 図について説明したことから知られる。

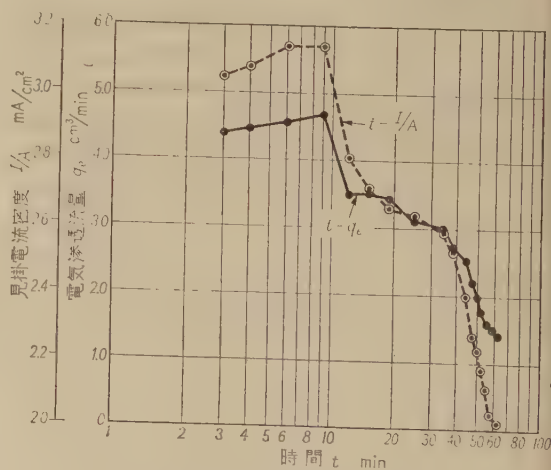
二次圧密効果は前者が 3 倍以上も大きいものであった。

9. 電気滲透の二、三の特異点

1) 滲透を継続していると一定の電圧条件下でも電流や滲透流量は変化する

第 18 図に示すものは、第 2 図の装置で電気滲透を行った場合、試料、液および電圧の条件が一定であるようににしてもその滲透量や電流は滲透継続時間によって変化していくことを示した一つの実験結果である。

なおこのときの条件は、試料および液として標準砂と 0.005 N KCl を用い、加電距離を 150 mm 、加電圧を



第 18 図 一定加電圧下で流動せしめるときの電流および流量変化（標準砂と 0.005 N KCl 界面にて） $E = 120 \text{ V}$

120 V とした。また液の移動による水位変化のないようにしたもで行った。

この実験では定常流動の条件が与えられていることになるから、界面の電気的性質が継続滲透中変わらなければ

ば流量も電流値も常に一定となるべきである。しかし実験結果によると、図に示すように時間とともに浸透流量も電流値も減少していくことが知られる。

これは何らかの界面変動が生じた結果によるものであろうことはわかるが、その原因を実証する理論的根拠はない。界面化学の領域で考えられている思想を参照してそれを説明すると、

通電がかなり長時間継続されると、液相イオンの配列、拡散の状態が変わってきて、ちょうど大気における雲に似たイオンの雲³⁰⁾が界面に生ずる。もちろん雲というのは形態の同意をいうのではなく、前者が輻射熱を遮断する性質を示すに対し、後者は電流をさまたげる効果を示すといった性格上のものである。このイオン雲の電流遮断効果は浸透に必要な電流を減殺するので、電流減

少を示すと同時に浸透も減じていくわけである。

以上の考えで一応現象を説明できる。

2) 脱水中通電したり、遮断したり、加電流をヒステレシスすると電流値減少度は相対的に小さくなる

一定電圧を与えて脱水していくと、含水量が少なくなっていくので電導度が低くなり、電流値がだんだん低くなっていくのは当然であるが、この効果の他にイオン雲の発生も伴うから、通電を継続していると電流値はかなり大きくドロップする。

電極間距離 180 mm、幅 150 mm にして、試料は前に用いた粘土を詰め、その土の含水変化、電流変化および固結度などをしらべるために、電気浸透脱水の模型実験を行った。通電途中その固結度をしらべるため一時回路を遮断し（約 30 min 間）、再び通電してみると遮断前減少していた電流値が通電初期近くの状態まで復元してくることが認められた、この操作を繰り返し行ってみると、その復元度はだんだん低くなるが、そのヒステレシス操作を行わないで継続通電する場合に較べて、はるかに小さい電流減少度となることが知られた（第 19 図参照）。

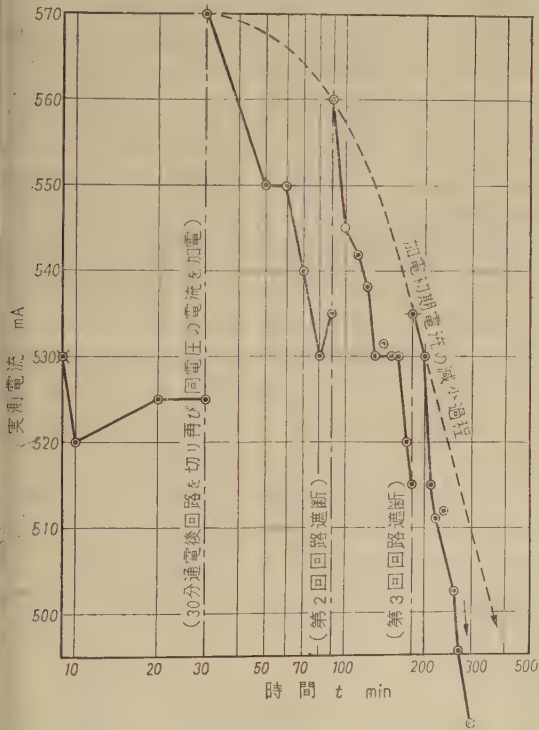
この現象は「電流遮断によってそれまでコンデンスされていた電気が、しばらくは水の移動を継続せしめるエネルギー源となるため、貯留されていた電気が漸次消失し、それによって再びイオン配列がもとの状態に復帰する」ことによって起るものと考えられる。

上記の理由から、元の状態に近くなった界面は脱水によって電導度が減少する以外電流をさえぎる効果はなく、もとの状態近くまで電流値が増すと考えるとこの現象を説明できる。

1) および 2) で述べた現象は、実際に電気浸透を用いて土を固結するような施工時にも問題となることで、電流消費が浸透のための効果とならないで、別の浸透に有効でない働きとなる影響を与えるように思える。

電流効果を大きくして浸透を有効ならしめるには界面の特異性を除く手段が考えられなくてはならないと思う。

これについて筆者が行ったものでは上述した加電ヒステレシス法、回路変換法³¹⁾および交流重畳法³²⁾がある。これらの効果がどの程度脱水に影響したかは判然としな



第 19 図 一定電圧下で脱水を行うときの電流変化と回路遮断効果（第 20 図と同じ条件の模型実験） $E = 25V$

30) 京大志方氏は、この種のイオン雲を乱し、水の吸着親和力を大きくせしめて浸透効果を大きくしていく方法として、交流重畳による界面攪乱が適切であることを提案している。筆者もこの実験を試み、浸透流量がそれを適用しないときより減少していかないことを認めたが、その結果をここで報告するようなデータは得てない。

31) 一時極変換を行って、土の電気コンデンス条件を変えてやる。

32) 直流加電圧の $1/5 \sim 1/7$ 程度の交流を同じ電極あるいは直流の電極に対し直角に土の中に挿入した交流電極をもって重畳してやる。

いが、いずれも電流値減少を防ぐには有効であったことは事実である。

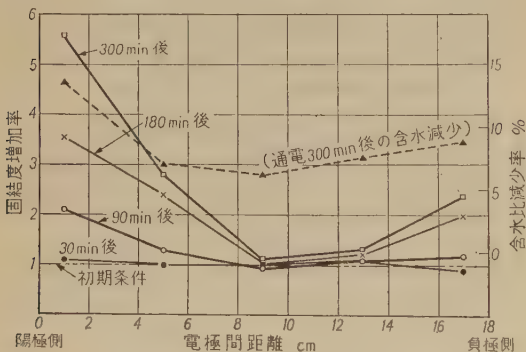
脱水理論では「界面の電気的性質は変わらない」としたが厳密にはその仮定が正しくないようである。

3) 脱水はかならずしも陽極側から陰極側に向って漸次進捗していくものでない

界面電荷の移動が電場の陰極側に向って起るように特性づけられているものであるならば、土中水は陽極側から漸次移動して、それが陰極に達して終了するわけである。

したがって含水減少度は陽極側が最も大きく、陰極側は最もそれが小さいわけである。

しかし実際には陽極から陰極へと漸次進捗していかないで、通電後ある時間の脱水度をしらべてみると、両極の脱水が大きく、中央部のそれは小さい。その状態はかなり長い時間通電したものでも変わらず、同じ傾向の脱水度変化が時間とともにそのままの形で移動していく。



第 20 図 固結および脱水度の場所的变化
($E = 25 V$)

第 20 図は所定の時間通電後、いろいろな場所での含水状態を示したものである。

実験中は含水量そのものをはかることができないので、針入抵抗試験³³⁾でその状態を検べる方法をとった。図に示す固結度増加率とは土の固結が含水変化によって起ると考え、固結された針入抵抗と初期の針入抵抗との比で表わしたものである。

これは含水状態の指数表示で、最後の含水量変化をしらべて比較してみると、その指数はよくその情況を示していた。

実験結果によると、前に述べた脱水の不均一性がよくわかる。これは電流密度分布と水の移動の時間的遅れに帰因するものと思う。

結 言

以上は、土中水が電気ポテンシャル下で流れる機構について述べた。また土の界面特性の問題や脱水が土に及ぼす影響などについても触れ、それぞれを検討した。

本文に関連がある事項やそれを拡張して応用されうな問題の 2, 3 をあげると;

(1) 流動あるいは脱水に関する類似的考察は他の非重力的流動機構を知る場合に必要で、それらの基礎的問題を解く鍵となる。

(2) 界面電気的性質は、直接電気浸透と関連があり、また土の毛管構成の原因や分散系としての土の性質の変化を知るのに重要なものとなる。

(3) 脱水に伴う収縮の問題は、それが直接土の安定処理法として利用されるほか、水の移動に伴う地盤沈下の問題を解く手段として用いることができる。

(4) 実用的な意味では、機械的方法に電気浸透を附加してやると広範囲の土に同じ効果を与えてやることのできる場合がある。例えばウエルポイントの適用範囲の拡張は排水のために用いた最もいい例である。また土の毛管の大きさや形状に関係なく水を移動できる性質の利用はまだまだ多くあるはずである。

さらに検討を要するところは多々あるが、一応電気浸透による土中水流動の問題を体系づけることはできたように思う。

本研究は、日本大学教授 当山道三先生の御指導を得て行ったものであり、また昭和 32 年度の文部省科学研究費(当山教授各個研究)の使用を許されて実施したものである。ここに更めて深謝の意を表したい。

また当時学生であった倉田玄一郎(鹿島建設)、新海武(川崎建設)、岡本照(帝都高速度営団)、中村勉(西松建設)の四君は卒業研究として協力していただいた。ここで御礼を申し述べたい。

本文を故巻内一夫先生の霊前に捧ぐ。

参考文献その他

- 1) 浅川: “土中水の電気浸透的流動および脱水機構” 土木学会第 13 回年次講演会概要 (1958) (II-14) pp 29~32.
- 2) 例えば、小栗: “応用コロイド化学” pp. 294~229.
- 3) H. F. Winterkorn: “Fundamental Similarities between Electro-Osmotic and Thermo-Osmotic Phenomena” Proc. Highway Res. Bd.

33) 直径 2 mm, 先端を 60° にとがらした針を用い、これが 10 mm 貫入されるに要する荷重を針入抵抗量とした。

- (1947) pp. 443~455.
- 4) 川村: 「土壌化学 (特に土壌コロイドの化学について)」 岩波地質鉱物学 15 (1933)
 - 5) 駒形: 「界面電気化学概要」 pp. 48~55.
 - 6) 浅川: “界面電気的性質からみた土の毛細管機構について” 土木学会論文集 No. 54 (1954) pp. 48~55.
 - 7) 大杉: 「土壌化学」 pp. 438~440.
 - 8) 大杉: 日本農芸化学会誌 Vol. 3 (1928) p. 901.
 - 9) 福富: 「地下水」 岩波地質鉱物学講座 15 (1933)
 - 10) 川村, 船引: 土肥 No. 10, p. 201 (1936).
 - 11) Gedroiz: Kolloidchen-Beih. No. 29, p. 194 (1924)
 - 12) 森麟: “土の電気伝導度について” 土木学会誌 Vol. 37, No. 11, pp. 13~17.
 - 13) Leo. Casagrande: (i) “Electro-Osmotic Stabilization of Soils” Jour. Boston Soc. Civil Eng. Vol. 39 (1952) pp. 51~83.
(ii) “Electrical Stabilization in Earth-Work and Foundation Engineering” Proc. of the Conf. on Soil Stabili. MIT (1952) pp. 84~106.
(iii) “Electro-Osmosis” Proc. 2nd Int. Conf. Soil Mech. and Found. Eng. Vol. 1 (1948) pp. 218~223.
 - 14) E. C. W. A. Geuze: “Results of Laboratory Investigations on the Electrical Treatment of Soils” Proc. 2nd Int. Conf. on Soil Mech. and Found. Eng. (1948) Vol. 3 pp. 153~157.
 - 15) 駒形: 電気化学会誌 Vol. 11, No. 3 (1948) pp. 13~16.
 - 16) E. Vey: “The Mechanics of Soil Consolidation by Electro-Osmosis” Proc. Highway Res. Bd. (1949) pp. 578~589.
 - 17) W. S. Wang and E. Vey: “Stress in Saturated Soil Mass during Electro-Osmosis”, Proc. 3rd Int. Conf. on Soil Mech. and Found. Eng. Vol. 1 (1952) pp. 76~79.
 - 18) 三瀬: “土の電気滲透的脱水に関する基礎的研究” 土木学会第13回講演会概要 (II-16) p. 35.
 - 19) Highway Res. Bd. (Special Rep.): “Frost Action in Road and Airfield” pp. 66~77.
 - 20) Krynine: 「Soil Mechanics」 Mc Graw Hill Co. pp. 33~40.
 - 21) K. Terzaghi: 「Erdbaumechnik」 pp. 93~100.
 - 22) Terzaghi and Peck: 「Soil Mechanics in Eng. Practice」 pp. 104~114.
 - 23) D. F. Dawson and R. W. Mc Donald: “Some Effect of Electric Current on the Consolidation Characteristics of a Soil” Proc. 2nd Int. Conf. on Soil Mech. and Found. Eng. Vol. 1 pp. 51~57.
 - 24) 亀山: 「界面電気化学の理論及び応用」 P. 404.
 - 25) 鮫島: 「膠質学」 pp. 341~347.
 - 26) L. L. Simon: “The Use of Electro-Osmosis for the Drainage of Non-saturated Silty Loam Pavement Sub-base” 2nd Australia-New Zealand Conf. Soil Mech. and Found. Eng. (1956) pp. 86~92.

電磁攪拌式オートクレーブの内部温度について

(1958 年 9 月 3 日受理)

山 田 翠*

Interior Temperatures of Electro-Magnetic Agitation Type Autoclaves

By Midori YAMADA

The author examined the temperature of batch system autoclaves equipped with electromagnetic agitators. The thermometer was placed in the lower part of the wall of the autoclave, and so it is clear that the temperature indicated is that of the liquid phase. It is also clear that the temperature is lower at gas phase, and so when the quantity of the gas phase is calculated simply from the readings of the thermometer and the pressure gauge at any step of the reactions, the amounts in the vessel will be indicated as being smaller than the true values.

The author obtained the effective temperatures of gas phase (T_{cal}) by the readings of the pressure gauge (p), comparing with the observed temperature (T_{obs}), the initial pressure (p_0) and the equation $PV = RT$.

Some effects on the relation between T_{cal} and T_{obs} , such as initial pressure, heating time etc. were examined, and it was confirmed that the mass of true intermediate gas phase can be calculated by using the correction tables given in this paper.

I. 緒 言

電磁攪拌式オートクレーブは、加熱加圧の反応操作において、高圧時に内部スクリウ攪拌式に較べて漏洩の懸念が少なく、また小型で少量の試料が処理でき、攪拌効率もよく取扱いが便利であるため、近時実験室で広く利用されている。著者が表題の研究に供したのは S 社製でその構造は第 1 図に示す如くである。すなわち電熱で側面を加熱し、(100 cc は 1.5 K.W., 200 cc は 2 K.W.) 攪拌に用いる上部の電磁コイルは水冷式になっている。内部の全圧を示す圧力計は器の上方に取り付けてあり、全部に共通と考えられる器内部のガス体の温度は、水銀温度計を器壁の穴に差し込み測定するのであるから、実際のガス圧に關与する温度はこの温度計には示されずこれより低いことが容易に推測される。そしてこの器壁ではなく、真の内部温度すなわち実際の内容ガス体の温度が判るならば、反応の進行中に消費されつつあるガス量、例えば還元の場合の水素吸収量の計算等は現在より正確に得られることになる。器内のガス体の温度は各部位によって異なるが、温度計が一定指度の時は特定分布を保つものと考えられる。よってまず 200 cc オートクレーブを用い、圧力計の読み p および初圧 (0°C 換算

圧力) p_0 から内部ガス体の実効温度 T_{cal} を算出し、加熱時の裝備温度計の読み T_{obs} との相互關係を求めた。つぎに 100 cc オートクレーブについても同様にして T_{cal} を算出した。さらに進んでこの T_{cal} と加熱速度の遲速、初圧の高低およびオートクレーブ容積の大小等との關係について検討を加え、これらに關して得られた 2, 3 の知見を報告する。

なおこれは、著者が「タール純成分の三硫化モリブデン触媒による接觸還元」¹⁾の研究に用いているオートクレーブ本体に關する知見であって、触媒、温度、圧力、時間等の諸条件にはこれを参照として実験を行った。なおこの種の研究に關する文献は、1, 2 の抽象的記載の他は見当らぬようである。

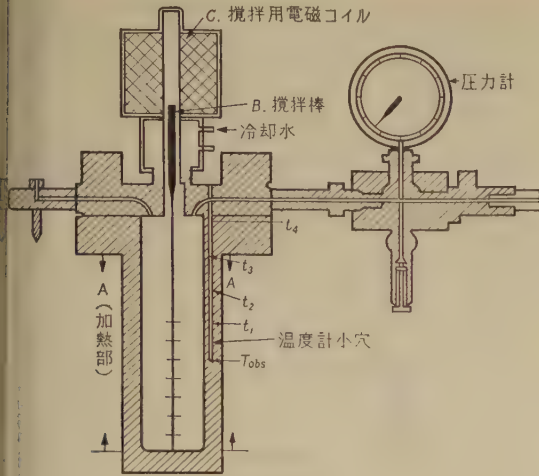
II. 実験および結果

II-1. 装置と試料

a). オートクレーブ

S 社製で公称内容 100 cc および 200 cc の二種を使用した。材質は 18-8 鋼で、公称最大圧力は 300 kg/cm^2 、温度は 500°C であり、その構造の凡そは第 1 図に示してある。すなわち電熱で側面 A 部を加熱し、内部の攪拌棒 B は上部の電磁コイル C により毎分 70 回上下に

* 大学院工学研究科



電磁攪拌式

第1図 オートクレーブの縦面見取図

動かす、そのストロークはそれぞれ 100 cc が 15 cm, 200 cc が 20 cm である。電磁コイルの下部は水冷式になっており、冷却水を充分に通し、入口の水温は 17°C ~ 20°C であったが出口の水温との差は常にほとんど 2°C 以下であった。圧力計はアモニア圧力計で 0 kg/cm² ~ 500 kg/cm² で一目盛が 10 kg/cm² である。温度計は L 字型の水銀温度計で、0°C ~ 360°C と 320°C ~ 600°C の二種を用い、350°C 以上を必要とする場合には 340°C で交換して用いた。温度計の径は前者より後の方がやや太く、前者は小穴に少々間隙があり、後者は辛うじて入る程度であるが、いずれにしてもその測定値は、水銀球と金属壁との接触部位の温度を正しく示すものと考えられる。なお圧力計は検定済みであり、温度計も補正してある。容積は畑氏の方法²⁾を用いて測定した結果、100 cc は 110 cc, 200 cc は 224 cc であって、計算には勿論この実測値を採用したが、便宜上 100 cc, 200 cc と称して置く。

b). 三硫化モリブデン触媒

研究室においてモリブデン酸アンモンより低温法³⁾を用いて調製したものであり、元素分析値は Mo/S₃ が 49/51 でほぼ正しい値を示している。

c). 水素

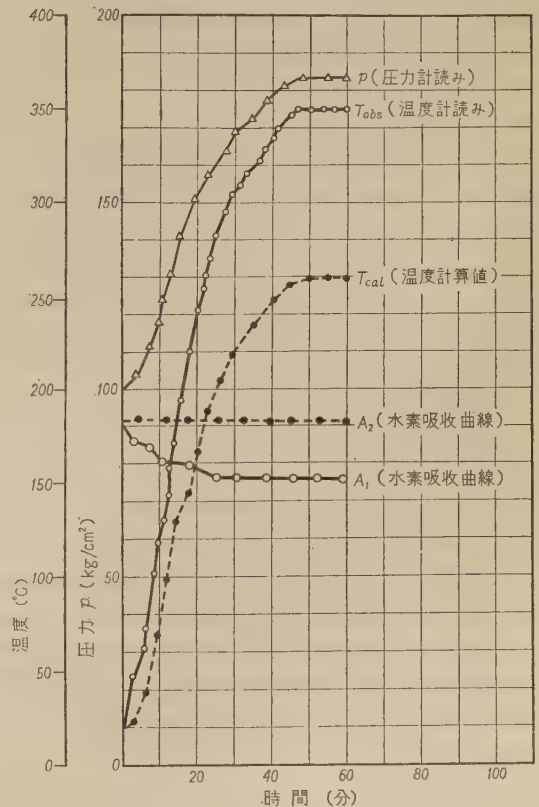
水の電解による純度 99% のボンベ入り市販品をそのまま使用した。

II-2. 200 cc オートクレーブについて

a). 実験 No. 1

還元反応を行う場合、通常はオートクレーブ容積の 1/8 ~ 1/10 の試料を入れ、触媒を試料の約 5 ~ 10% 重量

使用するが、その場合に、高温高圧時の試料の蒸気圧と水素の圧力との総計が圧力計に示されるはずである。また触媒自身については、著者が用いている三硫化モリブデンでは、還元試料に消費される水素の他に、微量ではあるが触媒自身の分解に要する水素および生成する硫化水素等に関しても考えねばならない。そこでまず実験 No. 1 では試料を用いず、触媒のみを 3.8 g (0.02 モル) 用いた。この触媒は反応中に一部が分解して、 $\text{MoS}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoS}_2 + \text{H}_2\text{S}$ となり、還元が充分に進行すれば、理論量で等モルの水素を吸収するので水素吸収量は予め求められる。したがってそれが圧力計に示される数値も知ることができる。初圧 p_0 を 91 kg/cm² とし、350°C までを約 45 分間 (著者が反応に用いている中の最短時間) でできる限り直線的に上昇せしめ、350°C に達してから 30 分間その温度を一定に保った。その結果は第 2 図に示す如くである。縦軸に温度 (°C) および圧力 (kg/cm²) を取り、横軸に時間 (分) を取ってある。



第2図 圧力、温度、水素吸収曲線 ($p_0 = 91 \text{ kg/cm}^2$)

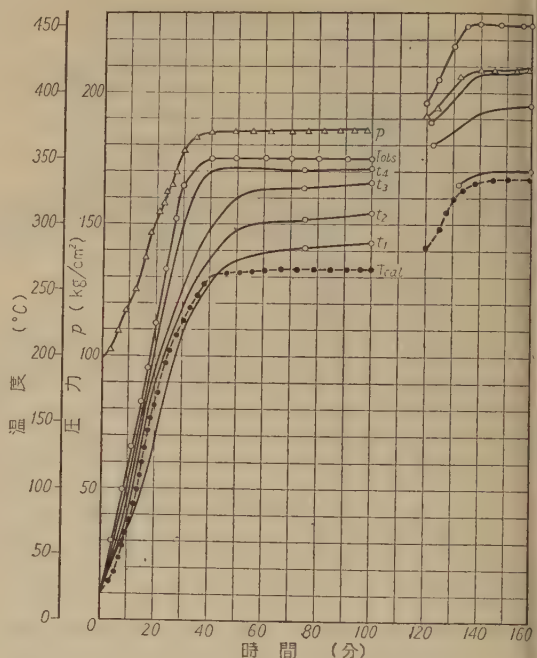
$pV = RT$ (p は気体の圧力, V は体積, R は常数で T は気体の絶対温度である.) の式から常法により, T_{obs}

を用いて p を 0°C の圧力に換算し、これをプロットした水素吸収曲線が A_1 である。つぎに T_{cal} は、水素吸収量を零と仮定し、初圧 p_0 を一定としてこれと圧力計読み p から、同じく $pV = RT$ の式より算出したオートクレープ内部のガス体の温度計算値であり、その水素吸収曲線は A_2 である。ここに化学変化による水素吸収量を $\lambda \text{ kg/cm}^2$ とすれば、吸収曲線 A_1 が正しければ、60 分における A_1 の吸収圧は λ と等しくなり、吸収曲線 A_2 が正しければ、60 分後における A_2 の吸収圧は λ と等しくなるはずである。しかるに反応終了後、一夜放冷後の水素吸収量は 3.3 kg/cm^2 であったが、これは MoS_3 触媒の分解に必要な水素量にほぼ等しい。吸収曲線 A_1 における λ は、第 2 図に示されるように 14 kg/cm^2 であり、この値は実際の吸収量 3.3 kg/cm^2 よりはるかに高い値である。これは A_1 が正しい曲線を示していないことを表わすものであり、換言すれば p は正しくて T_{obs} が高過ぎるか、或いは T_{obs} は正しくて p が低過ぎるかのいずれにかその原因があると思われる。しかるに緒言で述べたようにこのオートクレープの構造から、温度計読み T_{obs} は内容ガス体の温度より高いことが容易に推測されるので、前者すなわち、 p は正しくて T_{obs} が高過ぎるとの結論になる。吸収曲線 A_2 では 3.3 kg/cm^2 の吸収圧を仮りに無視して、水素吸収量 λ を零として T_{cal} を算出した。したがって A_2 における 60 分の位置の λ は零であるから図のように p_0 の直線上に A_2 は重なっている。これは触媒の水素吸収圧 3.3 kg/cm^2 を無視したという条件の下で、真実の値に近い。2 図では T_{obs} が 350°C のとき、 T_{cal} はそれより約 100°C 低く 250°C であることが注目される。

b). 実験 No. 2

No. 1 の結果に基づいて No. 2 では、 MoS_3 触媒を用いず初圧 p_0 および温度上昇時間を前回に同じ条件となし、 350°C に達してより 60 分間その温度を保ち、つぎに 450°C まで上昇させ、同じく 30 分間その温度を保った。そして一定温度に保持する時間の経過が、 T_{cal} の上昇に及ぼす影響について、これを圧力計読み p の上昇から検討した。また温度計の測定位置による温度の差異を、第 1 図のように 5 箇所測定し、その値と T_{cal} との関係を求めた。

温度の測定には、まず小穴の下底部 (T_{obs}) を測定後速やかに温度計を器外に取り出して冷却し、つぎに前回より 2 cm 上部に温度計を置いて読み取り、2 cm 間隔に 5 箇所の温度を一定時間に連続反復して読み取り、その都度圧力計読み p と時間を記録した。第 3 図に 5 箇所

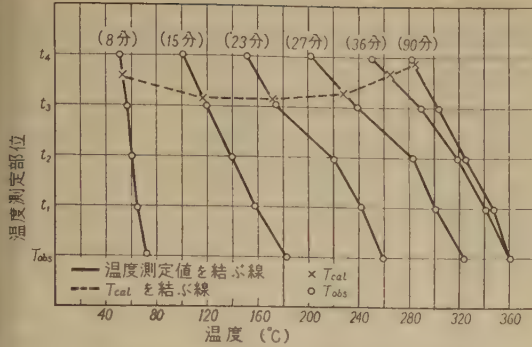


第 3 図 圧力計読みと 5 箇所の温度測定値および T_{cal} ($p_0 = 91 \text{ kg/cm}^2$)

の温度測定値および T_{cal} 、圧力計読み p と時間の経過の関係を示す。縦軸に $p \text{ (kg/cm}^2\text{)}$ および温度 ($^{\circ}\text{C}$) を取り、横軸に時間 (分) を取ってある。

この図で圧力計読み p をみるに、 T_{obs} が 350°C に達した時は 184 kg/cm^2 であり、30 分後は 185 kg/cm^2 となって 1 kg/cm^2 上昇し、60 分後も同じく 185 kg/cm^2 である。この結果は実験 No. 1 とよく一致し、 T_{obs} を 350°C で一定に保った場合に、約 30 分で T_{cal} は一定になるようにこの圧力計には示される。なおこの 30 分間の内容温度の上昇は圧力計読みで 1 kg/cm^2 であり、 T_{cal} ではこの場合初圧 p_0 が 91 kg/cm^2 であるから $6.7 \pm 7^{\circ}\text{C}$ となる。

第 4 図には、第 1 図 A 部の温度分布図を示す。縦軸に 5 箇所の温度測定部位を取り、横軸に温度 ($^{\circ}\text{C}$) を取ってある。これは、第 3 図から同じ瞬間における 5 箇所の温度を読み取って一本の線につなぎ、その瞬間の時間は (反応開始後何分) として各線の頭部 () 内に記入してある。またその時の T_{cal} をその各線上に取り横に点線でつなぎ示してある。この図で最も左の線は加熱開始より 8 分後の温度を示す線であり、 T_{obs} は 70°C 、 t_4 は 50°C で上下に 20°C の温度差があり、この時の T_{cal} は 52°C である。この上下の温度差は T_{obs} の上昇とともに増加するため、この線は次第に左方に傾斜してい



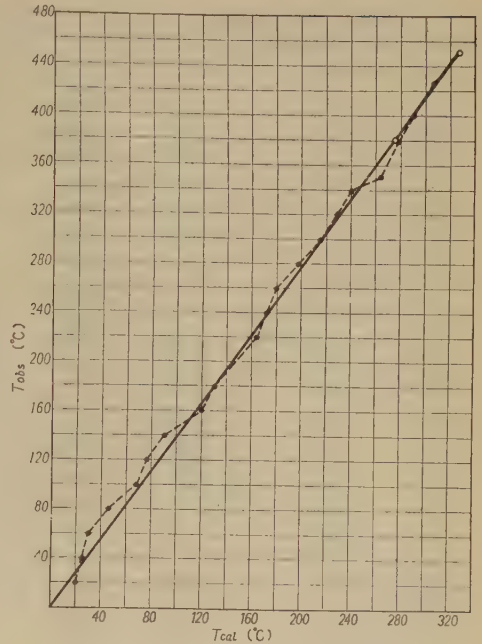
第4図 第1図A部の温度分布図

る。またこの図で示されるように T_{cal} は、測定値 t_3 と t_4 のほぼ中間でありこの内部ガス体の実効温度 T_{cal} は、測定値では小穴の入口より約 3 cm 下部、下底部よりは約 9 cm 上部の位置の測定値に近いことがわかる。

c. 温度換算表の作成

測定温については、諸物理量が定められてもつぎのような式 $T = T'e^{-\alpha t}$ (t は時間, α は常数, T は時間 t における内部実効温度, T' は $t = \infty$ にてなると想像される実効温度) の公式に示されるように時間の経過とともに T は T' に近づくが、時間 t が無限大であるから時間を如何に経過しても $T = T'$ とはならない。

いま実験で圧力計読み p より算出した T_{cal} の値が、一定温度で 30 分後と 60 分後では等しい結果が得られたが、実際には上式の理由で等しくはならないのである。しかしこの実験で初圧 p_0 が 91 kg/cm^2 の場合 p の 1 kg/cm^2 は T_{cal} にして約 7°C となる。またこの

第5図 200 cc オートクレープの T_{obs} と T_{cal} の関係

圧力計読みの誤差を $\pm 1 \text{ kg/cm}^2$ とすればこれは T_{cal} で約 14°C の誤差範囲を持つこととなる。上式で示された T と T' の温度差 ΔT は、 p が一定となって以後は充分にこの誤差範囲 (14°C) に入る数値であるから無視してもよいと考えられる。

以上の条件を前提として温度換算表を作成したのが第5図である。縦軸に T_{obs} 、横軸に T_{cal} を取り、実験

第1表 温度換算表 (100 cc. 200 cc オートクレグ)

$T_{obs} (^\circ\text{C})$	$T_{cal} (100 \text{ cc}) (^\circ\text{C})$	$T_{cal} (200 \text{ cc}) (^\circ\text{C})$	$T_{obs} (^\circ\text{C})$	$T_{cal} (100 \text{ cc}) (^\circ\text{C})$	$T_{cal} (200 \text{ cc}) (^\circ\text{C})$	$T_{obs} (^\circ\text{C})$	$T_{cal} (100 \text{ cc}) (^\circ\text{C})$	$T_{cal} (200 \text{ cc}) (^\circ\text{C})$
10		7	50	42	36	90	64	65
12		9	52	43	38	92	65	66
14		10	54	44	39	94	66	68
16		12	56	46	41	96	67	70
18		13	58	46	42	98	68	71
20		14	60	47	43	100	69	72
22		16	62	48	45	102	70	73
24		17	64	49	46	104	71	75
26		19	66	50	47	106	72	77
28		20	68	51	49	108	73	78
30		22	70	52	51	110	74	80
32		23	72	53	52	112	75	81
34		25	74	54	54	114	76	83
36		26	76	55	55	116	78	84
38		28	78	56	56	118	78	85
40	36	29	80	57	58	120	79	87
42	38	30	82	58	59	122	80	88
44	38	32	84	59	61	124	81	90
46	39	33	86	60	62	126	82	91
48	41	35	88	62	64	128	83	93

$T_{\text{obs}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{C})$ (100 cc)	$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{C})$ (200 cc)	$T_{\text{obs}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{C})$ (100 cc)	$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{C})$ (200 cc)	$T_{\text{obs}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{C})$ (100 cc)	$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{C})$ (200 cc)
130	84	94	254	153	185	378	221	278
132	85	96	256	154	186	380	222	280
134	86	96	258	155	188	382	223	281
136	87	99	260	156	189	384	224	282
138	88	100	262	158	191	386	225	284
140	89	102	264	159	192	388	226	286
142	91	104	266	160	194	390	227	287
144	92	104	268	161	195	392	228	289
146	93	106	270	162	197	294	229	290
148	94	107	272	163	198	296	230	291
150	95	109	274	164	200	398	231	292
152	97	110	276	165	201	400	232	293
154	98	112	278	166	203	402	234	294
156	99	113	280	167	204	404	235	296
158	100	115	282	169	205	406	236	297
160	102	116	284	170	207	408	237	299
162	103	118	286	171	208	410	238	300
164	104	119	288	172	210	412	239	302
166	105	121	290	173	211	414	240	303
168	106	122	292	174	213	416	241	305
170	107	124	294	175	214	418	242	306
172	109	126	296	176	216	420	243	308
174	110	128	298	177	217	422	245	309
176	111	128	300	178	218	424	246	311
178	112	130	302	179	220	426	247	312
180	113	131	304	180	221	428	248	314
182	114	132	306	181	223	430	249	315
184	115	134	308	182	224	432	250	317
186	116	135	310	183	226	434	251	318
188	117	137	312	184	228	436	252	319
190	118	138	314	185	229	438	253	321
192	119	140	316	186	231	440	254	323
194	120	141	318	187	233	442	256	324
196	121	143	320	188	234	444	257	326
198	122	144	322	189	235	446	258	327
200	123	146	324	191	237	448	259	329
202	125	147	326	192	240	450	260	330
204	126	149	328	193	241	452	261	332
206	127	150	330	195	243	454	262	333
208	128	151	332	196	244	456	263	
210	129	153	334	197	245	458	264	
212	131	154	336	198	247	460	265	
214	132	156	338	199	248	462	266	
216	133	157	340	200	250	464	267	
218	134	158	342	201	251	466	268	
220	135	160	344	202	253	468	269	
222	136	162	346	203	255	470	270	
224	137	163	348	204	256	472	272	
226	138	165	350	205	257	474	273	
228	139	166	352	207	259	476	274	
230	141	167	354	208	260	478	275	
232	142	169	356	209	262	480	276	
234	143	170	358	210	263	482	277	
236	144	172	360	212	265	484	278	
238	145	173	362	213	266	486	289	
240	146	175	364	214	268	488	280	
242	147	176	366	215	269	490	281	
244	148	178	368	216	270	492	282	
246	149	179	370	217	272	494	283	
248	150	181	372	218	274	496	284	
250	151	182	374	219	275	498	285	
252	152	183	376	220	277	500	286	

No. 2 の数値を $20^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 間についてプロットしたのが曲線 C' である。つぎに C' 上の T_{obs} 350°C と 450°C の 2 点を結び、これを 20°C まで延長させ直線 C を描くと、 C' と C はほぼ重なっている。ここに幾分のずれがあるがこれは上記の誤差範囲内にあることが認められるので、直線 C は誤差範囲内で正しいと思われる。この直線 C より T_{obs} に対応する T_{cal} を読み取り第 1 表の換算表を作成した。この表から例えば T_{obs} が 250°C を示すとき、 T_{cal} は約 182°C であることがわかる。

II-3. 100 cc オートクレープについて

200 cc オートクレープによる実験結果を基とし、同種同型の 100 cc オートクレープについて前者と同じ実験を行い、さらに初圧の高低、温度上昇時間の長短等の条件について吟味し、併せてオートクレープ容積の相違による T_{cal} の比較を行った。以下の諸数値は実験終了後一昼夜冷して、終圧が初圧に等しく漏洩のほとんど無いことを確かめ、疑いあるものは再度同じ実験を行った。また同一条件下の実験を 2~3 回ずつ行い、得られた数値が等しく正しいことを確かめてある。なお温度計は 200 cc の場合と同一のものを使用してある。

所期の温度に達せしめてからその温度を一定に保つとき、器内のガス体の温度が余熱のため若干上昇するが、これが一定となるに要する時間を $350^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 間について検討した。

初圧 p_0 を 41 kg/cm^2 とし、約 30 分で 350°C までなるべく直線的に上昇せしめ、実験 No. 2 では 15 分間、No. 4 では 30 分間その温度を一定に保って後再び加熱し、これを 50°C おきに 500°C まで段階的に上昇せしめた。その結果を第 2 表に示す。

すなわち同一温度に達した瞬間 (0 分) と、15 分後および 30 分後の圧力計読み p を示している。

表に示されるように、15 分までは約 1 kg/cm^2 上昇し、30 分を経過しても測定値はほとんど変化を示さない。すなわち内部ガス体の実効温度は約 15 分間で一定になると考えられる。ただし実験 No. 2 と 4 の初圧 p_0 は 41 kg/cm^2 であるから、この場合、圧力計の読み 1 kg/cm^2 は T_{cal} にして約 7°C となる。

第 2 表 一定温度を保つ時の圧力計読みの上昇時間

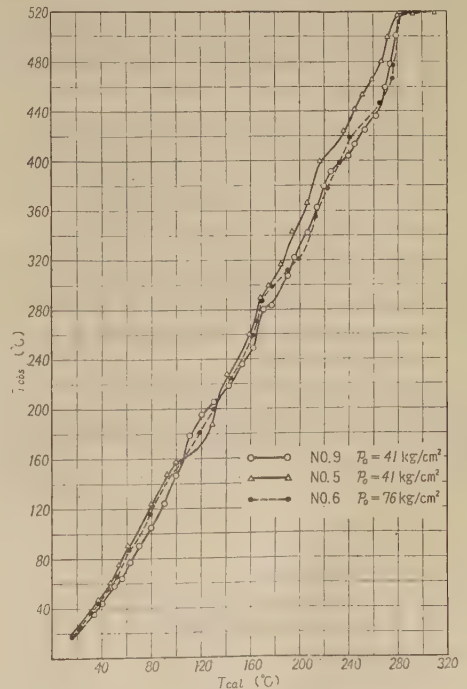
温 度 ($^{\circ}\text{C}$)		350			400			450			500		
時 間	(分)	0	15	30	0	15	30	0	15	30	0	15	30
圧 力 (kg/cm^2)	実 験 No. 2	73	75	—	77	78	—	82	83	—	85	86	—
	No. 4	73	75	75	78	79	79	82	83	83	85	86	86

$p_0 = \frac{p \times 273}{273 + t}$ (ただし p_0 は初圧 0°C 換算値、 p は圧力計読み、 t は温度計読みである) $273 + t = T$ (絶対温度) であるから、上式は

$$T = \frac{273}{p_0} \times p \text{ となる。いま } T \text{ を一定とすると } p_0 \text{ と}$$

p は正比例、 $\frac{273}{p_0}$ と p は反比例する。いま p と p_0 から T_{cal} を求める場合 T すなわち $T_{\text{obs}} + 273$ を一定とすれば、 p_0 が 2 倍となれば p も 2 倍となる。すなわち初圧が高くて低くても、換言すれば p_0 が変化しても T に対応する T_{cal} は常に一定であるはずである。この事実について圧力計が正しい値を示すや否やを検討する目的で次の実験を行った。

初圧 p_0 を 41 kg/cm^2 と 76 kg/cm^2 とし、この p_0 と圧力計読み p より T_{cal} を算出し、 T_{cal} と T_{obs} との関係を図示したのが第 6 図である。縦軸に T_{obs} を取り、



第 6 図 初圧の高低による T_{cal} の影響

横軸に T_{cal} を取ってある。

上記の計算を行う場合、実験 No. 5 は $p_0 = 41\text{ kg/cm}^2$ で $273/p_0 = 6.7^{\circ}\text{C}$ となり、実験 No. 6 では $p_0 = 76\text{ kg/cm}^2$ で $273/p_0 = 3.6^{\circ}\text{C}$ となる。この圧力計では最低 1 kg/cm^2 までしか読み取れないから、 p の読

みの誤差が T_{cal} におよぼす影響は、No. 6 すなわち初圧の高い方が No. 5 の低い方より少となり、 p_0 に反比例する。この点については実験値で如何なる結果が得られるかを確かめた。

すなわち前記の初圧で $20^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ を同じ速度約 40 分間で上昇させた。また実験 No. 9 は No. 5 と同じ条件で行った記録であるので、これらの結果を第 6 図に示した。No. 6 ($p_0 = 76 \text{ kg/cm}^2$) と No. 9 ($p_0 = 41 \text{ kg/cm}^2$) はほぼ重なり合っているが No. 5 ($p_0 = 41 \text{ kg/cm}^2$) は少々ずれている。これは圧力計読みの誤差範囲に入ると見做されるので、以上の結果より初圧の高低にかかわらず T_{cal} と T_{obs} の関係は常に等しいことが認められる。

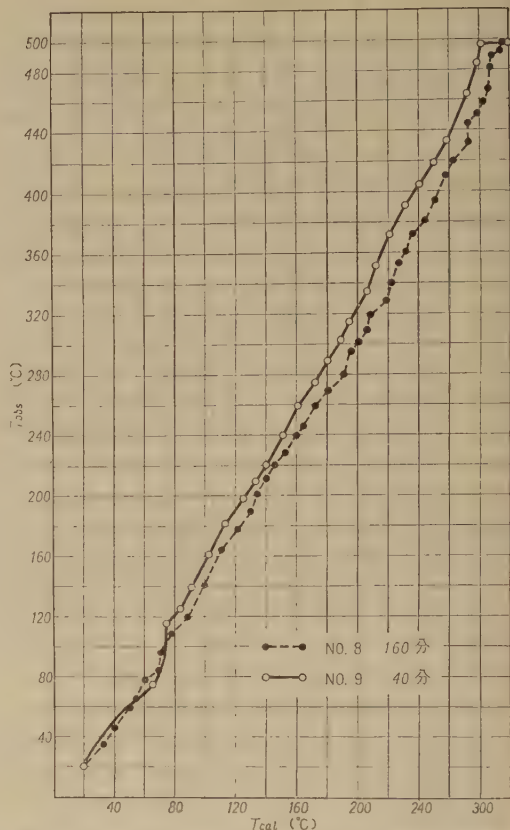
畑氏⁴⁾によれば、温度上昇時間が早過ぎると見掛けの温度とオートクレーブ内部の温度とにずれを生じ、最大 50°C の差を生ずる場合があると述べられているので、この点についてこのオートクレーブによる結果を求める目的で、温度上昇時間の長短が、 T_{cal} に及ぼす影響について測定し検討した。

すなわち $20^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ を直線的に上昇させ、実験 No. 9 は 40 分間、No. 8 は 160 分間を要して目的の 500°C に達せしめた。その結果は第 3 表および第 7 図の如くである。

第 3 表に示されるように、 500°C までを 40 分間と 160 分間を要して上昇せしめた場合の圧力計読みの差 $4p$ は、 T_{obs} で $20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ まではほぼ等しく $4p$ の平均

第 3 表 温度、圧力、時間

温度計 読み ($^{\circ}\text{C}$)	圧力計読み p (kg/cm^2)		$4p$ (kg/cm^2)		時間(分)	
	No. 8	No. 9	No. 8 ~ No. 9	平均値	No. 8	No. 9
22	45	45	0		0	0
120	55	55	0	} 0.5	22	10
180	61	60	1+		36	14
220	64	63	1+	} 1.5	42	16
249	67				50	
279	70	68	2+		60	20
309	73					
341	75	73	2	} 3.0	86	24
380	79	75	4			
420	82	78	4	} 3.0	122	28
436	83	81	2		126	30
458	84	81	3	} 2.0	140	32
484	85	84	1		148	36
500	87	83	4		158	40
500	87	86	1		164	48



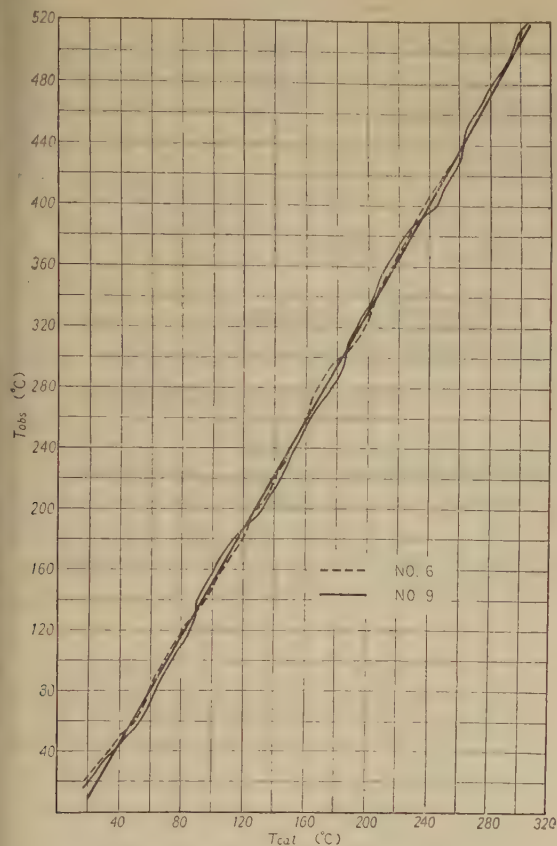
第 7 図 温度上昇時間の長短が T_{cal} に及ぼす影響

値は 0.5 kg/cm^2 、 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ までは 1.5 kg/cm^2 、 $300^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ は 3 kg/cm^2 であって、温度の上昇とともにやや増加の傾向を示している。 $4p$ の全平均値は 2.5 kg/cm^2 、最大値は 3 kg/cm^2 であり、これは T_{cal} に換算すると、この場合 p_0 は 41 kg/cm^2 であるから 1 kg/cm^2 当りの T_{cal} は約 $6.7 \div 7^{\circ}\text{C}$ となり、したがって 3 kg/cm^2 は約 20°C となる。

実験 No. 6 ($p_0 = 76 \text{ kg/cm}^2$) No. 5 ($p_0 = 41 \text{ kg/cm}^2$) における T_{obs} と T_{cal} の相互関係を記録したのが第 8 図である。縦軸に T_{obs} 、横軸に T_{cal} を取ってある。二つの曲線は多少のずれを以てほぼ重なっている。この曲線上に直線 C を描く。直線 C は二曲線より多少のずれがあるが、その最大値は約 10°C であって誤差範囲内に入る数値であるよって直線 C より前回と同様に T_{obs} に対応する T_{cal} を読み取って換算表を作成し、第 1 表と一緒に表わし 200 cc の T_{cal} と比較して示してある。

III. 結 言

以上の実験結果よりつぎのような結論が得られた。



第8図 100 cc オートクレープの T_{obs} と T_{cal} の関係図

1. 100 cc および 200 cc 電磁攪拌式オートクレープについて検討した。それによって $20^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ に加熱した場合の初圧 p_0 と圧力計読み p から、 $PV = R(T + 273)$ の式を使用して器内部のガス体の実効温度 T_{cal} を算出し、これと温度計読み T_{obs} との関係図を描き、その図より両オートクレープに対するそれぞれの温度換算表を作成した。

2. T_{obs} と T_{cal} の測定に当り種々の影響を受けると思われる因子、すなわち初圧の高低、温度上昇に要する全時間の長短、および一定温度での保持時間の長さ等について検討した結果、この換算表の数値は、計器の読み

の誤差範囲内で正しい値であることを認めた。

3. このオートクレープを用いて還元を行う場合、反応進行中に、温度計読みが、その時の圧力下で内部試料の臨界温度以内にある場合は、換算表より求めた T_{cal} を内部ガス体の実効温度として用いることができる。

しかし T_{obs} が臨界温度以上の場合は、試料の分圧が圧力計に相当に影響することがあり、このままの数値を用いて正しい値を得ることは困難である。その場合は、 $PV = RT$ の R の値を変えることによって似寄りの方法で近い値を求めることは可能である。

4. 100 cc と 200 cc オートクレープの温度計読み T_{obs} と内部ガス体実効温度 T_{cal} の差 Δt は、 T_{obs} が 500°C のとき、100 cc では約 100°C 、200 cc では約 200°C であった。この事実はオートクレープの内容の大小が、両者の Δt に及ぼす影響が大きいことを示している。すなわちここに使用したオートクレープの場合には内容が2倍となって Δt は約 $1/2$ となり、内容積にはほぼ反比例した数値が得られている。そこでオートクレープの内容積がさらに大きい場合、 Δt はさらに小となりこれを無視出来る数値に達することも考えられる。これは理論的には推測されるが、実験値にも同様の傾向が得られたことは興味深い。

5. この実験には内容のガス体に水素を用いたが、他のガス体の場合にもこの実効温度 T_{cal} は変わらないと考えられるため、この換算値をそのまま用いることができる。ただしガス体内で化学変化が盛んに起り、発熱、冷却等のある場合はこの限りではない。

本研究を行うに当り、抜山大三博士の御懇篤なる御指導並びに庄野信司博士の御助言御助力に対して深謝の意を表します。

文 献

- 1) 山田翠: コールタール, 10, 720, 727 (1958).
11, 17, 79 (1959).
- 2) 畑一大: 実験化学講座, 17巻 (下), p. 399.
- 3) Uanino: Präparative, Vol. I. s. 696 (1921).
- 4) 畑一夫: 実験化学講座, 17巻 (下), p. 391.

金属の薄板成形における二硫化 モリブデンの潤滑効果 (第1報)

(1958年9月10日受理)

浅 川 広 一*

Molybdenum Disulphide as a Lubricant for Forming of Sheet Metals (1st report)

By Koh-ichi ASAKAWA

Molybdenum disulphide powder is used for the investigation on the technique of deep drawing. This solid lubricant shows very good quality in itself and also as an additive to the ordinary lubricating oils.

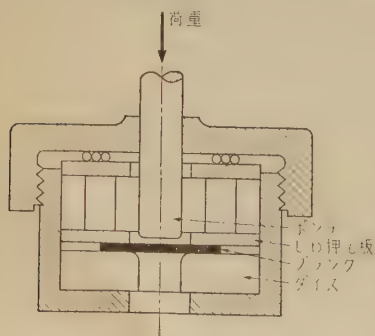
In the case of mild steel sheets, the drawing ratio r_0/r_1 was found to rise to 2.35 without fracture with the use of flat dies, and difficulties in the technique were also eliminated.

1. 概 要

金属の薄板成形に二硫化モリブデン MoS_2 粉末が、潤滑剤として如何なる効果を示すかを調査するために、まず最も一般的な平面ダイス、平底ポンチを用い、軟銅板の深絞りについて実験を行った。その結果、絞り性に著しい効果を認められたので、これを報告する。

2. 実験方法

実験装置は第1図に示し、その要目を次に列挙する。



第1図 実験装置略図

ポンチ直径 $2r_1$; 34 mm
ポンチ頭部角半径 r_p ; 5 mm
ダイス直径 $2r_2$; 36 mm

ダイス肩半径 r_a ; 5 mm

実験に使用した材料は板厚 0.98 mm の軟鋼でエリクセン値 11.4~11.6, 採用したブランク直径 $2r_0$ は 80mm である。すなわちこの場合、絞り比 r_0/r_1 は 2.35 となり、通常の潤滑油の使用では破断域であり、破断時のフランジ変形率 r_1/R_0 によって絞り性を比較する上に適当であると判断したからである。またこの場合のしわ押え板は固定とした。

3. 実験結果

上記の装置により、まず MoS_2 粉末の単独に潤滑剤として使用した場合の効果を、大豆油を潤滑油として使用した場合と比較した。その結果を次に示す。

dies side	punch side	r_1/R_0	
oil	dry	0.458	failed
oil	oil	0.482	failed
MoS_2	dry	0.508	failed
MoS_2	MoS_2	0.518	failed
MoS_2 +oil	dry	1.000	drew
MoS_2 +oil	oil	1.000	drew

この結果の中で“ MoS_2 +oil”はブランクのダイス側

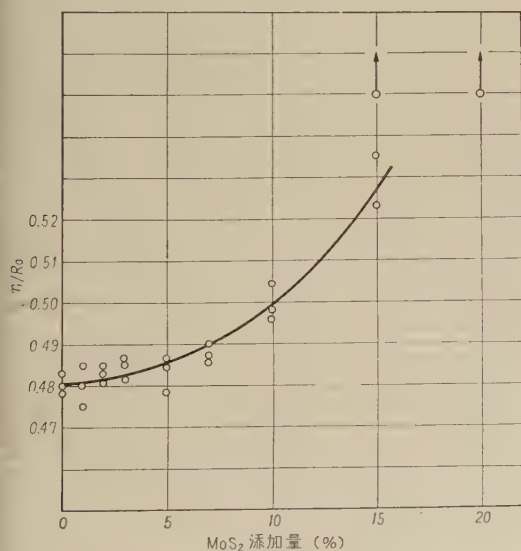
* 理工学部機械工学科

の面に MoS_2 のエアゾールを吹き付け、ダイス面に大豆油を塗布したことを意味する。またブランクのポンチ側の面に MoS_2 または大豆油を塗布する場合は、ポンチに接する部分、すなわちブランクの中央部には塗布していない。このことは、ポンチ頭部における抗束力を重視し、潤滑効果をより明瞭に比較しようとした理由にもとづく。以下の実験においてはすべて両面塗布であるが、ブランクのポンチ側の面の塗布方法は、この場合と同様である。

この実験によれば、 MoS_2 の粉末は単独に使用してもかなりの効果が認められるが、潤滑油との並用において最もその効果は顕著であり、はじめて破断せずに絞りこまれる。

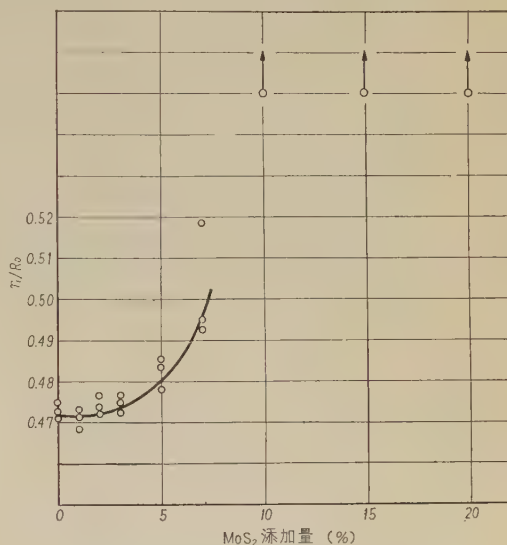
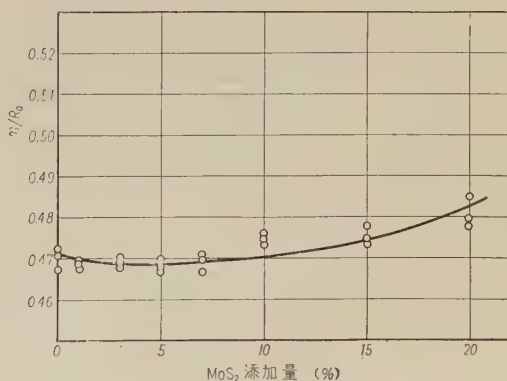
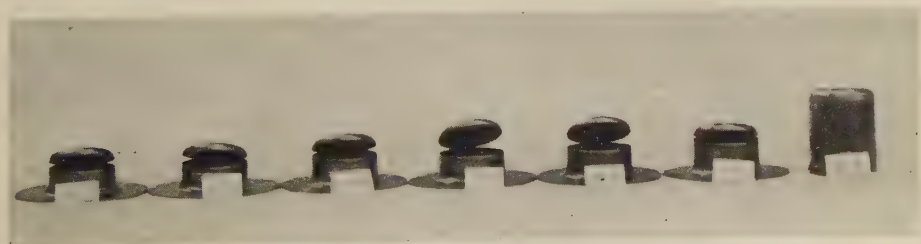
この結果にもとづいて、つぎに大豆油中に MoS_2 粉末を添加し、その添加量と破断時のフランジ変形率の関係を求めてみた。この結果は第2図に示す。

第2図によれば、フランジ変形率は MoS_2 添加量 10% 頃より急に上昇し、15% では破断しない場合もあり、


 第2図 大豆油に MoS_2 を添加

この添加量付近が絞り限界とみられる。そしてこれ以上 20% を越えた場合はすべて絞りこまれる。

これと同様な実験をモビール油 (#30 モーターオイル) についても行うと、この傾向はさらに顕著となり、絞り限界は 10% 以下となる。この結果は第3図に示す。


 第3図 モーター油に MoS_2 を添加

 第4図 DS-708 に MoS_2 を添加

 写真1 大豆油に MoS_2 を添加

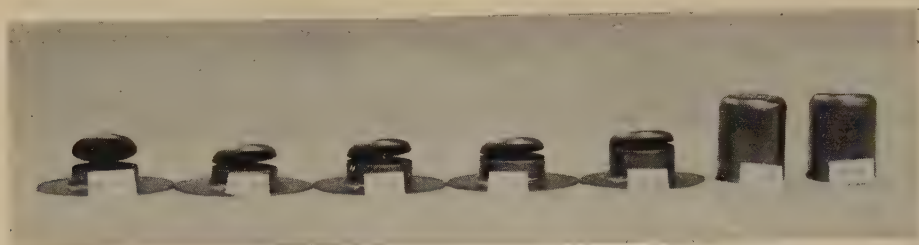
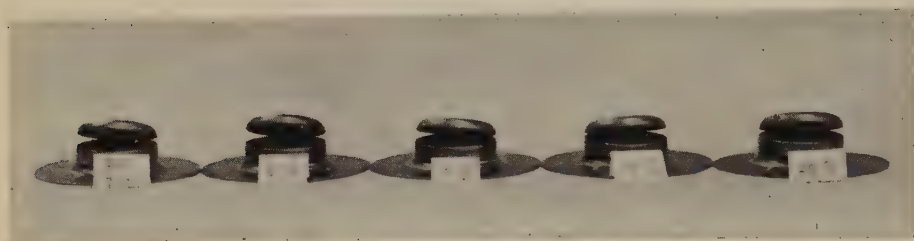
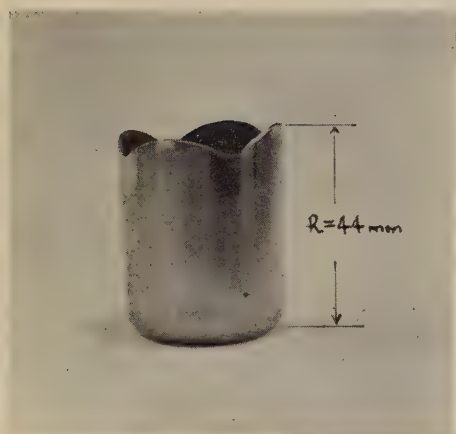
写真2 モビール油に MoS_2 を添加写真3 DS-708 に MoS_2 を添加

写真4 絞りこまれた状態

つぎに DS-708* についても同様な実験を行ったが、この場合には MoS_2 の添加による効果は、ほとんど認められなかった。この結果は第4図に示す。

写真1~3は、大豆油、モビール油、DS-708のそれぞれに MoS_2 を添加した場合の加工後の様相を示す。

写真4は、大豆油に20%以上、モビール油に10%以上 MoS_2 を添加した場合のカップ状に絞りこまれた状態である。この時の絞りこみ高さ h は44 mmに達し、これとポンチ直径との比 h/r_1 は1.3となる。絞り比 r_0/r_1 は2.35。

4. 結 言

これらの実験結果より知り得たことは、 MoS_2 は単に潤滑剤として、また潤滑油の添加剤として、著しい効果を見せ、深絞り加工において示すが、或る種の潤滑油に対しては、添加剤としての効果をほとんど示さない場合もあるということである。このことを説明する前に、まず大豆油とモビール油を比較してみる。一般に植物油の方が鉱物油よりも極性が強い。すなわち極性の弱いモビール油が、極性の強い大豆油よりも MoS_2 添加の効果が顕著であったということはいえるであろう。このことは、潤滑油に MoS_2 を添加することによって極性が強くなり、そのことが潤滑性に好影響をもたらすと考えたときに、極性の弱いモビール油が少量の MoS_2 添加で効果のあったことがうなづかれるのである。このように MoS_2 を一種の油性向上剤のような見方をすれば、ブライトストック油に種々の油性向上剤、極圧添加剤などを加えた DS-708 は、本実験で添加した MoS_2 の量よりも多くこれらの添加剤が含まれ、またこれらの添加剤の極性が強いために MoS_2 が潤滑剤として金属面に作用することを妨げたという仮定がこれの場合には成り立つ。潤滑性を極性のみで論じられないことは当然であり、とくに MoS_2 粉末の極性と、潤滑油そのものの極性を同一のものとして論じることの危険は、本実験においても、極性の強い潤滑剤がそのままでも必ずしも潤滑性が良好でなかったことにより明らかであろう。しかし少なくともこの限りにおい

* 油研工業製。ブライトストック油をベースオイルとしたもの。

て MoS_2 を金属面に何らかの方法で吸着することが可能であれば、潤滑性に最も好い効果を期待出来るであろう。このことは本実験中エアゾール噴霧を金属面に吹き付け、潤滑油と並用した場合に最も好結果をもたらしたことによっても暗示するものである

本実験は、科学研究所吉田清太氏に懇切な御教示を仰ぎ、同研究所福井研究室の方々にも種々御迷惑をおかけした。また二硫化モリブデン粉末に関してはスーパーラン工業K.K.の御好意によった。ここに併せて深謝の意を表する。

福島県産橄欖岩の基礎的研究 (第1報)

基礎的性質と硫酸分解について

(1958年9月20日受理)

高 木 昭*・橋本甲四郎**

A Fundamental Study of Olivines from Fukushima Prefecture. (I)

On the Fundamental Properties and the Decomposition by Sulphuric Acid

By Akira TAKAGI and Kōshirō HASHIMOTO

Olivines, which are thought to be the primary rocks of serpentines, are widely distributed in all parts of our country. The authors decomposed olivines by dilute sulphuric acid to estimate their values as raw material for magnesium. As large quantities of the sulphuric acid of high concentration were used in the conventional decomposition method, certain faults were found in its operation, and the fundamental properties of the samples used in the former studies not being clearly reported, there were left some doubtful points to be clarified, and a few of the results are different from those obtained by the authors' experiments. Therefore, after ascertaining the fundamental properties of the sample, the authors experimented with their decomposition by dilute sulphuric acid, excluding the faults of the conventional operation as far as possible. From the results of various tests and normal calculation of its chemical composition, the authors' sample was found to be an olivine of the $\text{FeO-SiO}_2\text{-2MgO-SiO}_2$ series.

- (1) MgO may be dissolved out sufficiently at 85°C even by dilute sulphuric acid.
- (2) MgO may be dissolved out most easily from a sample roasted at 500°C.
- (3) When dissolved above 50°C, the effect of temperature can hardly be recognized.
- (4) When the concentration of H_2SO_4 is above 30%, a more rapid decomposition by an increase of concentration cannot be recognized.

This observation is different from those of other reports.

1. 緒 言

苦土橄欖岩系鉱物の利用研究としては、熔成燐肥、ホルステライト系耐火物、岩綿原料、ニッケル資源等多くの報文があるが、マグネシウム原料としての研究は少ない。蛇紋岩の母岩と考えられる橄欖岩は全国に広く分布しており、これのマグネシウム原料としての価値を検討すべく硫酸による分解溶出を行った。従来硫酸分解では高温における系統的報告がなく、高濃度、多量の硫酸を使用しているため操作の上に欠点が認められ、また報告に使用された試料についての粒度分布、鉱物組成等の基礎的性質が判然としないため疑問の点も見られ、著者の行った結果と明らかに異なる点もある。よって使用した試料の基礎的性質を明らかにし、これに対する各種条件下の硫酸分解を行いその結果を報告する。

2. 試料の基礎的性質

1) 使用原料

使用原料は福島県田村郡宮城村産の橄欖岩を採取し、破砕後ボールミルにて粉碎し 200 目/インチ篩を全通させこれを試料とした。化学分析の結果は第1表に示す。

第1表 試料の化学成分 (%)

SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	NiO
41.58	4.26	1.87	0.81	0.28	0.14
CaO	MgO	+H ₂ O	-H ₂ O	Total	
1.93	42.55	5.53	0.51	99.46	

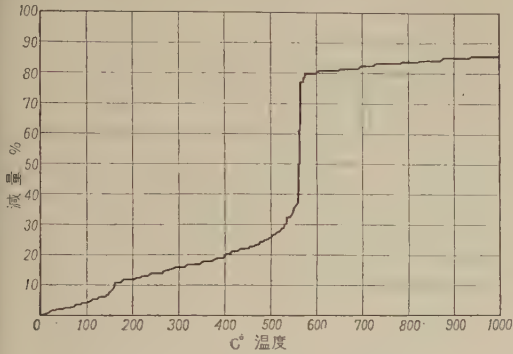
分析は珪酸塩の普通分析法により、+H₂O は Penfield 法による。この結果より当原料では、Al₂O₃、Fe₂O₃ が多く、フォルステライト系耐火物の原料として基礎的性質が、その製造を阻害する原因となるものと思われる。

* 日本大学第二工学部 珪酸塩研究室

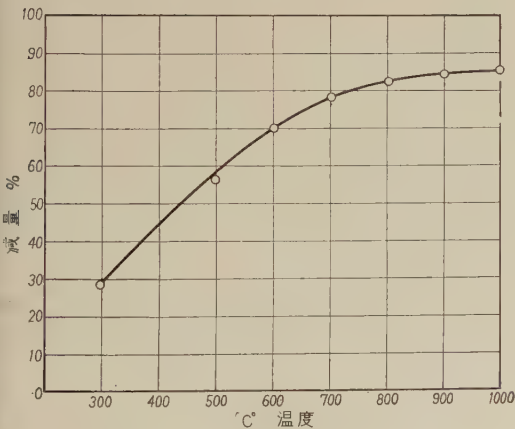
** 日本大学工学研究所

2) 加熱減量

熱天秤による加熱減量曲線を第1図に示す。だいたい350°C 近辺より減量を示し、450°C よりやや大となり500~600°C で急激な減量を示す。これは結晶水放出のための減量と考えられる。また 300~1000°C までの各温度1時間焼成による減量は第2図のようになる。



第1図 熱天秤による加熱減量



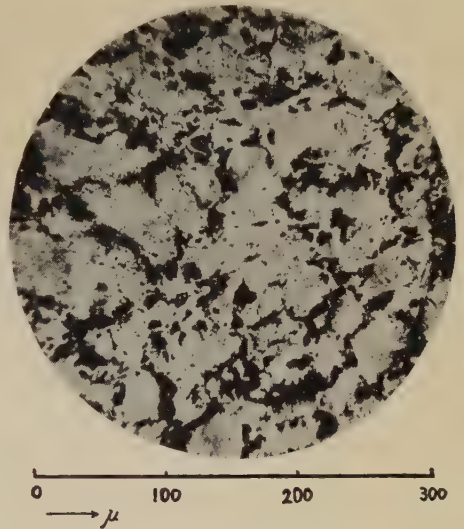
第2図 各温度1時間加熱による減量

3) 顕微鏡観察

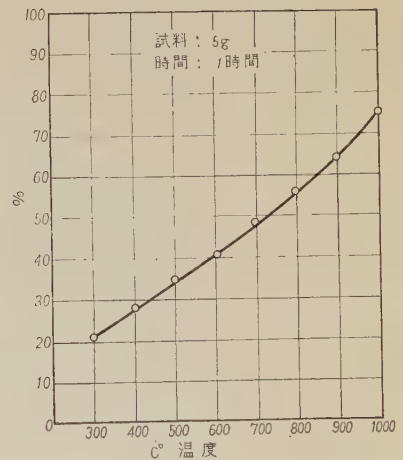
試料原石の任意方向に作製した薄片を鉱物顕微鏡で観察すると、第3図のように特徴ある網状組織を有し平行ニコル下で透明であるが、網状の線に沿って黒色の部分が見られる。これは二次的に生成した蛇紋岩等と思われる。

4) 加熱による $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 酸化

灼熱減量と水分との関係を知るために行った。試料5gを各温度1時間焼成し、冷却後 FeO を測定した。結果は第4図に示すように、温度とともに大になるが、酸化状態の急激な変化は見られない。700°C 以上でやや酸化速度は大になる。



第3図 顕微鏡写真



第4図 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 酸化の温度による変化

5) 比重

原料を耐火物に利用する際、比重、圧縮強度、原石収縮等の変化を知る必要がある。また加熱による原料内部の構造変化を伺い知るため試料を、500°C、700°C、900°C、1000°C でそれぞれ1時間加熱し、その比重変化を見た。第2表のようになる。

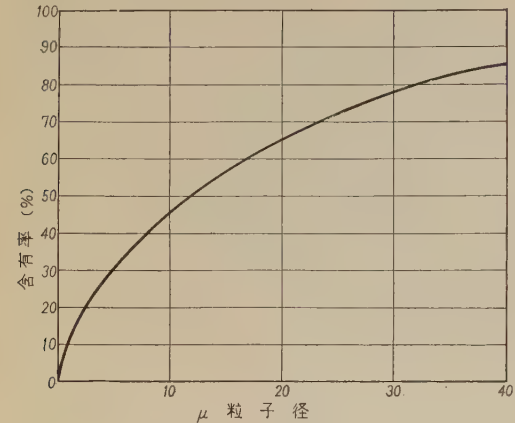
第2表 加熱による比重変化

時間: 1 時間 試料真比重: 2.8237

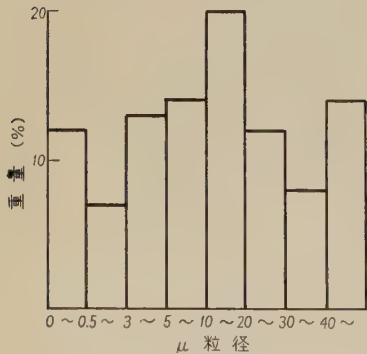
加熱温度	500°C	700°C	900°C	1000°C
比 重	2.9230	3.0818	3.0998	3.1757

6) 粒度分布

調整された試料を *Andreasen pipette* により粒子分析を行った結果、粒度分布は第5図 a), 粒径分布は同 b) のようになる。Meller 平均より粒子平均径を出し *SSF* (*Standard surface factor*) を計算すると 4740 cm^2/g となる。



第5図(a) 粒度分布



(b) 粒径分布

7) 屈折率

試料は任意方向に粉碎されたものであるので、最低屈折率を *Beck* 法により求めた。結果は 1.6008 以上である。

8) 試料の *norm* 計算

化学組成より *norm* 計算をすると、第3表のような

第3表 ノルム計算結果

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	磁鉄鉱	2.7
$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	蛇紋岩	42.6
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	鉄橄欖岩	4.9
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	苦土橄欖岩	33.9
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	橄欖岩	11.6

だいたい値を得る。この結果を *Winchell* の図表から見ると最低屈折率 1.600 以上となり $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 系橄欖岩であり、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 12.6%の固溶体である事実と一致する。

3. 硫酸分解について

実験法

分解に使用した硫酸の濃度は 1, 5, 10, 17% (比重 1.005, 1.033, 1.068, 1.123) のもの、高濃度のものとして 30, 40, 50, 60% のものを用いた。使用量は試料中の *MgO* が全分解するに要する硫酸の 1.5 倍量であり、分解温度は 85°C とし、他に比較のため別に温度を定めた。試料は 5 g とし、処定濃度、量の硫酸を入れた三角フラスコに入れ、逆流冷却器を附す。処定温度、時間で分解した後、これを急速に冷却し、一定量にうすめて速かに汙過操作に移し、汉液の初めの 25~50 cc を SiO_2 , R_2O_3 , *MgO* 分析に供し、次の汉液を *FeO* 分析に供した。

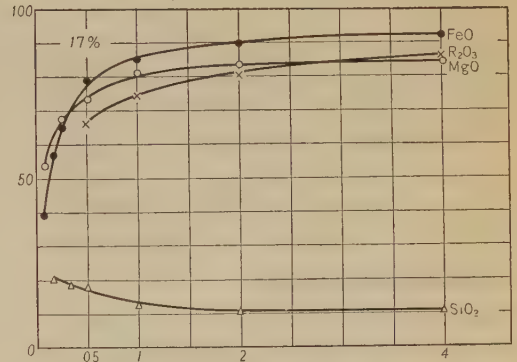
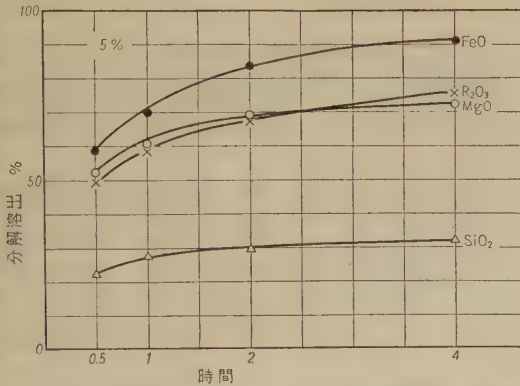
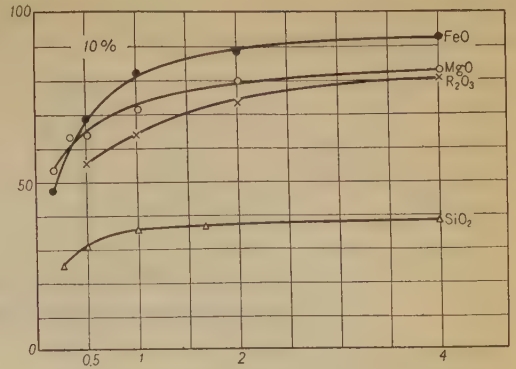
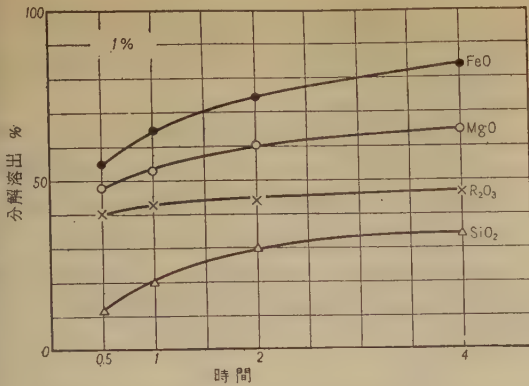
上記の法を採用した理由は次の如くである。①分解時間後の放置時間、汉過操作時間中にもある程度の反応進行が認められる。②硫酸濃度の高い場合には分解後の稀釈汉過に際し発熱し反応進行する。また高濃度硫酸分解を行った分解汉は汉過し難く、長時間を要するため、この間にも反応の進行がある。以上の点に充分な考慮と処理をしないならば、分解条件の比較のための結果が不正確となる。よって必要外の余分の分解を防ぐのに低温短時間で処理を行わなければならない。従来の報告では硫酸濃度が増加するほど急激な分解増加を示すと結論したものがあるが、これは硫酸濃度が増すほど、稀釈の際の発熱が大になり、また汉過困難になるための汉過時間の増加により余分の分解が加わって出された結果と思われる、筆者の得た実験結果とは明かに異なるものである。

実験結果、考察

1) 硫酸濃度による各成分分解溶出量の比較

85°C における 1, 5, 10, 17%硫酸による各成分の分解溶出を第6図に示す。分解中 10 分ごとに振盪をしたが、フラスコの底には SiO_2 と思われるものの沈着を見た。図は試料中の各成分量を 100 とし、溶出量をパーセントで表わした。溶出された各成分について見ると、

(a) *MgO* この岩石の主成分は SiO_2 , *MgO* である。*MgO* は分解された場合、加水分解を受けなければ溶存することとなる。1%硫酸の場合は 30 分より4時間まで一様に進行し、溶出量は 66%になる。5, 10%硫酸の場合、分解は2時間でだいたい終り、その後4時間まで



第6図 硫酸濃度による各成分分解溶出量 温度: 85°C 注: 試料中の各成分量を100とした。

大差はない。17%硫酸では1時間で分解はだいたい終る。分解の程度は濃度に従って漸次上昇し、速度も早くなり、17%硫酸で分解溶出は90%程度のものである。

(b) FeO この岩石中のMgOとともに固溶体として鉄橄欖岩 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ がある。その構成上FeOも分解について重要な因子となる。結果を見るとMgOと同様な分解曲線を示すが、10、17%硫酸分解の初期にMgOより低い分解を示す。これは試料の粒子の大なるものに比較的鉄橄欖岩または橄欖岩等があり分解が遅れるものと考えられる。

(c) SiO_2 1、5、10%硫酸分解では、溶出は時間とともに増加するが、17%硫酸の場合には減少する。17%の濃度では可溶性 SiO_2 が不溶性になるものと考えられる。

(d) R_2O_3 Al_2O_3 , FeO_3 , Mn_2O_3 等は濃度、時間とともに分解溶出は増加する。

2) 焼成試料の5%硫酸による分解溶出

試料をそれぞれ300°より1000°Cまでの各温度で1時間焼成し、5%硫酸により分解溶出を行った結果、第7図のようになる。分解溶出温度は85°Cとし、時間は前実験により一応恒量溶出を示す2時間とした。

(a) MgO 500°C 焼成のものが最高の溶出を示し、それ以上の温度で焼成したものでは不溶性のものが出来て来ると考えられる。これは先に示した加熱減量曲線の急激な減量を示す500°Cの点と一致し、溶出は90%に達する。

(b) SiO_2 800°C 焼成のものが最高の溶出を示す。これはおそらく900°C以上で苦土橄欖岩, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, 橄欖岩 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ の生成が起るための減少と考えられる。

(c) R_2O_3 300°C 焼成のもので一度低くなり、その後上昇して600°Cで最高となり、後は急減する。

3) 5%硫酸分解溶出の温度による影響

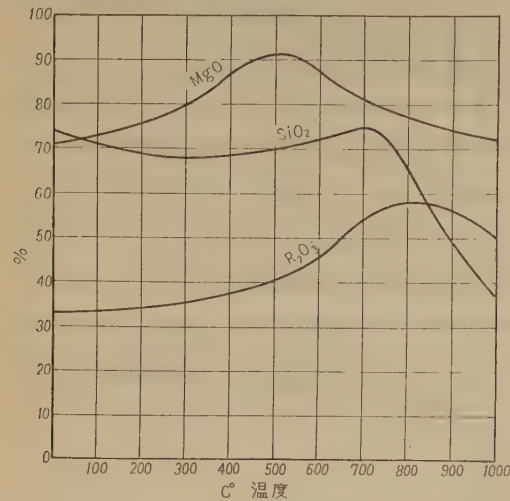
5%硫酸により30°, 50°, 85°, 95°Cにおける2時

第4表 5%硫酸分解溶出成分(%)の温度による影響

試料: 5g 時間: 2時間

	FeO	MgO	R_2O_3	SiO_2
30°C	0.49	14.60	3.81	5.13
50°C	1.39	28.51	5.98	13.48
58°C	2.56	29.89	6.33	13.78
95°C	3.10	34.60	6.51	15.58

間分解溶出を比較すると第4表のようになる。50℃以上になると大した差は認められなくなる。



第7図 5%硫酸による焼成試料の分解溶出
試料: 5g 溶出温度: 85℃ 時間: 2時間

4) 高濃度硫酸による分解

30, 40, 50, 60%硫酸を使用し, 85℃で10分, また常温(28~30℃)で2時間の分解溶出を行った結果は第5表のようになる。高濃度硫酸では前述のように汜過し難く, 操作中の分解があるのでこれを防ぐのに処定分解後上澄液 50cc をとり, 一定量に稀釈汜過し, 最初の汜液を使用して分析を行った。

85℃, 10 分の分解では硫酸濃度の増加とともに MgO

第5表 高濃度硫酸による分解溶出(%)

a) 温度: 84~86℃ 時間: 10 分

硫酸濃度(%)	FeO	MgO	R ₂ O ₃	SiO ₂
30	2.89	24.30	4.53	2.95
40	3.24	25.58	4.58	1.77
50	3.59	27.21	4.65	1.24
60	3.76	32.20	5.58	1.11

b) 温度: 28~30℃ 時間: 2時間

硫酸濃度(%)	FeO	MgO	R ₂ O ₃	SiO ₂
30	2.22	22.41	5.28	3.95
40	2.38	24.50	5.27	2.75
50	2.45	24.62	5.32	1.96
60	2.56	24.82	5.34	1.29

溶出量は増加するが, 飛躍的な増加は見られなかった。明らかに影響を認められるのは SiO₂ であり濃度とともに減少する。

28~30℃, 2時間の分解では MgO 溶出量は 40%以上の濃度の硫酸でほとんど増加しない。これは硫酸濃度の増加とともに MgO 溶出量が飛躍的に増加するとした報文とは明らかに異なる結果を得た。SiO₂ については高温2時間分解のものより幾分多い。ある濃度以上の硫酸に対して分解溶出される SiO₂ は温度, 濃度とともに減少する。

4. 要 約

使用した試料の基礎的性質を明かにし, これに対する硫酸分解を行った。低温高濃度硫酸を使用する際の従来の欠点を認め, これを除くべく努力し分解溶出を行った。

1) 85℃, 1, 5, 10, 17%の低濃度硫酸分解では SiO₂を除き濃度時間とともに溶出は増加するが濃度が大になるほど分解率が一定となる時間は早い。FeO より MgOの方が分解率大であるが, 濃度大なる時には, 試料の大粒子中の成分の関係で FeO の方が大となる場合がある。

2) 焼成試料に対する分解では, MgO において 500℃ 焼成のものが最もよく, これは試料の急激な減量を示す脱水温度と一致する。

3) 硫酸分解では, 50℃ の温度では温度による影響は大して認められない。

4) 30%以上の濃度の硫酸による分解では条件を一定にする操作が困難であるが, 濃度が増加するための急激な分解溶出は認められない。

参 考 文 献

International Minerals & Chemical Corp. U. S. P. 2,398,493 (1946)
Idaho Maryland Mines Corp. B.P. 603,779 (1948)
R.M. Müller: Berghüttenmann Monatsch. Montan. Hochschule Leben 93, 156 (1948)
大野・荻井: 電気化学特輯 No. 1, 36 (1943)
間瀬: 工化, 58, 92 (1955)
間瀬・内川: 工化, 58, 500 (1955)

ポリオキシ化合物の金属化合物について (第1報)

石灰窒素に対する影響について

(1958 年 9 月 24 日受理)

玉 置 弥 栄*

Research on Compounds of Metals and Polyoxy Organic Compounds (I)

The Influence of Polyoxy Compounds on Calcium Cyanamide

By Yasaka TAMAKI

When a compound fertilizer of calcium cyanamide and molasses is analysed, a reduction of cyanamide N sometimes occurs. The authors experimented to investigate the cause of this phenomenon and the various conditions of the mixture which influence this change.

(1) Cyanamide N was little influenced by the presence of reducing sugar in quantitative analysis.

(2) Extraction of cyanamide N was retarded by polyoxy compounds and the order of polyoxy compounds was as follows.

glycols < glycerine < sucrose < common sugars and their derivatives.

(3) By calorimetric observation it was found that the exothermic reaction of pure CaO by hydration was checked by polyoxy compounds.

(4) By the X-ray diffractometer, it was found that hydration of CaO was checked (by polyoxycompounds), the widths of spectra of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were extended, and their peaks were lowered by polyoxy compounds.

(5) By the X-ray diffractometer, CaO in calcium cyanamide showed no variation from pure CaO, and, as for decomposition of CaCN_2 , it was little influenced by polyoxy compound regardless of the kind of polyoxy compound.

1. 緒 言

石灰窒素に蔗糖蜜を混合した混合肥料を分析する場合、シアナミド態窒素の抽出量が減少する。この減少の場合、並びに原因を探究する目的で本実験を行った。

2. 実験並びに結果

(1) シアナミド態窒素定量時に、硝酸銀アンモニア液が還元糖の影響を受けることが考えられるため、石灰窒素 (昭和電工富山工場製全窒素 23.11%, シアナミド態窒素 21.81%, X線解析による CaO 約 10%) 5g に水 500 cc を加えて振盪した抽出液 20 cc にポリオキシ化合物 (P.O.) 5% 溶液を 10cc, 20cc 加えて常法でシアナミド態窒素を定量した。

結果は第1表のとおりで、ブドウ糖の場合は沈殿がやや黒変したが、いずれも大なる差異は認められず、シア

ナミド態窒素の減少する本質的な原因とはならなかった。

第 1 表

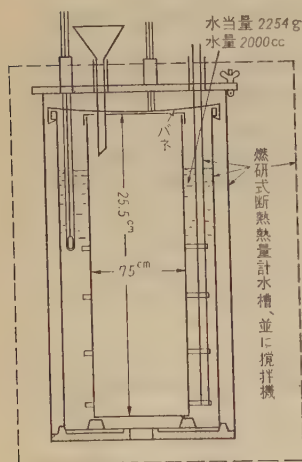
P.O. 溶液	10cc	20cc
シ ョ 糖	+0.5%	+0.8
可溶性デンプン	+0.2	-0.2
ブ ド ウ 糖	-0.8	-1.5
グリセリン	+0.5	+0.1
ソ ル ビ ッ ト	+0.4	-0.8

次に石灰窒素 20g に 20% P.O. 溶液 4cc を加え、1~24 時間放置した試料 2.5g を 250 cc の振盪フラスコ (規定は 500cc) にとり、常法でシアナミド態窒素を定量したところ、第2表に示すように、還元糖、非還元糖、多価アルコールに抽出をおさえる作用が強く、グリコール類にも幾らかこの作用が認められた。またグリコール類、グリセリン、水が1時間または24時間後硬化

* 工業化学科教室

第 2 表

	1 時間	24 時間	1 時間 (10% 酢 酸抽出)
アラビノース	36.3	—	—
キシロース	37.9	43.5	91.6
ブドウ糖	43.8	47.3	95.5
果 糖	43.2	40.4	—
ラムノース	50.1	—	—
ガラクトース	37.9	—	—
マンノース	30.8	42.9	—
乳 糖	50.0	63.2	98.7
シ ョ 糖	39.5	51.4	102.8
麦 芽 糖	29.0	—	—
可溶性デンプン	40.5	—	—
ガラクトウロン酸	34.3*	—	—
グルコン酸	45.0	38.8	—
ソルビット	51.3	59.7	101.7
グリセリン	75.4*	88.0	102.3
プチレングリコール	97.8**	—	101.2
エチレングリコール	85.5**	—	—
エチルアルコール	98.9*	—	—
水	100.0**	—	—



第 1 図 熱 量 計

を来したが、他の混合物は硬化を起さなかった。

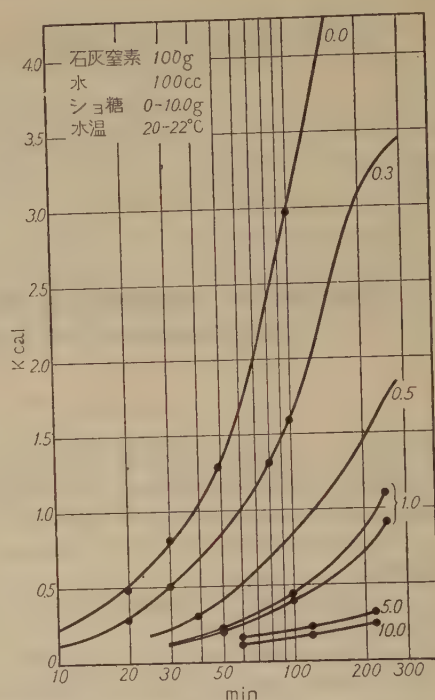
次にシヨ糖を用いて、第 1 図のような熱量計を用いて発熱量を検した。

試料 100g, 水 100 cc (添加物は予め水に溶解しておく) を添加したところ、糖の増加とともに発熱は急激に遅延した。

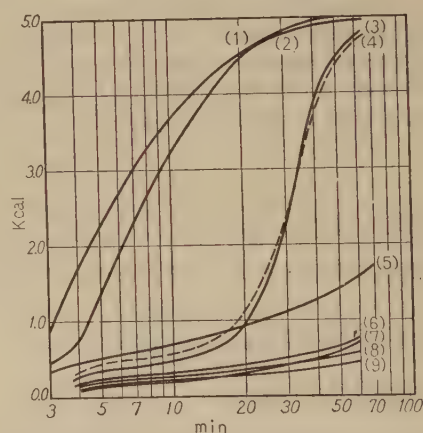
この発熱の一部は Ca の水和によるもの

と思われる。

(2) 次に熱量計を用いて、CaO (60 メッシュ通過, CaO 98.0%) 20 g, 水 100 cc および添加物 2 g, 30 g を用いて、20~22°C における発熱量を検したところ、第 3 図、第 4 図のようになり、個々の添加物の作用は濃度により、順位は必ずしも一致しないが、糖類は余り濃度が高いとあって作用が弱くなった。つぎにシヨ糖について全発熱量の半分の点を求めたら第 5 図のようにな



第 2 図 石灰室素発熱量

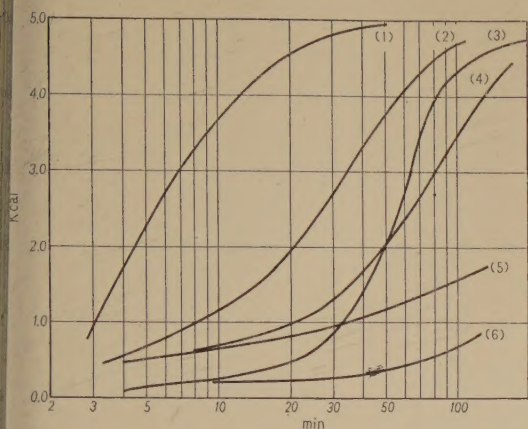


CaO 20g 水 100 cc 添加物 2g 水温 20~22°C (1) 無添加 (2) プチレングリコール (3) グリセリン (4) エチレングリコール (5) ソルビット (6) ブドウ糖 (7) シヨ糖 (8) ガラクトース (9) マンノース

第 3 図 CaO の水和熱

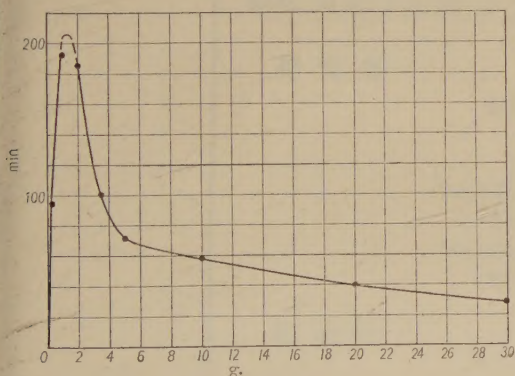
り、1~2g/100 cc 近くが作用が最も大であった。たしいずれも容器の外より冷却された状態で、試料が多

* 混合物硬化



CaO 20g 水 100cc 添加物 30g 水温 20~22°C (1) 無添加 (2) ショ糖 (3) ブチレングリコール (4) ブドウ糖 (5) ソルビット (6) グリセリン

第4図 CaO 水和熱



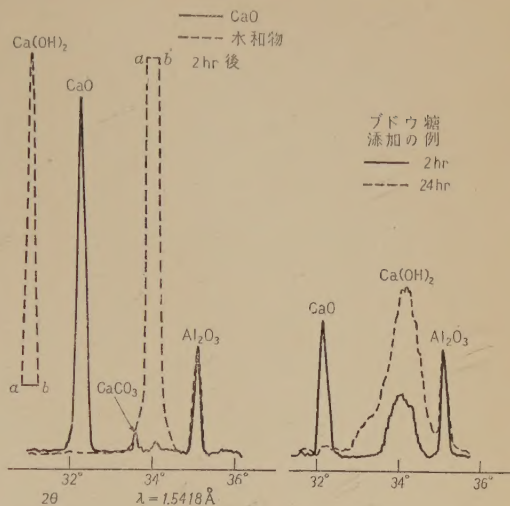
ショ糖 0~30g 水 100g
CaO 20g 水温 20~22°C

第5図 CaO の水和熱 H/2 の時間

熱が蓄積されたり、加熱したりすると添加物の有無に関せず発熱し、一般の石灰の水和と同じ状態を呈する。

また消化時間は2分10秒で、純粋な CaO に比較するとやや長いようであった。

(3) つぎに CaO 10.0g, 水 50 cc, 添加物 1g を混和し、約 25°C に2時間放置し、 Al_2O_3 を内部標準として 5.0g 加え、攪拌して急速に吸引戸過し、 $2\theta = 30 \sim 36^\circ$ 内でX線解析を行ったところ、添加物を加えたものは果糖、ブドウ糖、ソルビット、ショ糖の順に水和が遅



第6図 X線解析の例

れ、残った CaO はそれぞれ約 30%, 25%, 25%, 15% となった。グリセリン等は水和が早く、分析にかけられなかった。24 時間後はいずれも完全に水和し、CaO は認められなかったが、ブランクに比しスペクトルの幅を増し、結晶面間隙の不揃いであることを示した (第6図)。

つぎに石灰窒素 20.0g, Al_2O_3 5.0g, 水 4.0 cc, 添加物 0.8g を混和したものについて同様に試験したところ、2時間後ブランクはすでに CaO が消失し、 $Ca(OH)_2$ が生成しているが、添加物を加えたものは $Ca(OH)_2$ を生ずる割合が少なく、24 時間後はかなり $Ca(OH)_2$ を生ずるが、幅が広く、CaO も少量残存することが分った。 $CaCN_2$ については顕著な差は認められなかった。2時間後の CaO に対する作用は蔗糖蜜 (ショ糖 8.9%, 転化糖 8.0%), が最も強く果糖、ブドウ糖、ショ糖の順であった。

以上X線解析で、多価アルコール類は CaO の水和をおくらせることが分り、石灰窒素混合物の硬化を遅らせるが、なぜシアナミドの抽出を遅らせるかは分らなかった。またカルシウムサッカレート等の検出は出来なかった。

終りに臨み、X線解析、並びに試料の提供等、いろいろと御援助を下された昭和電工中央研究所、第一室の方々に深謝します。

昭和 34 年 4 月 25 日 印刷

昭和 34 年 4 月 30 日 発行

発 行 者

日 本 大 学 工 学 研 究 所

東京都千代田区神田駿河台 1 丁目 8 番地

電話東京 (29) 7711—7719

Published by: The Research Institute of
Technology, Nihon University.

Address: No. 8, 1-Chome, Surugadai,
Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo.

印 刷 所

株式
会社

国 際 文 献 印 刷 社

東京都新宿区山吹町 184 番地

印 刷 者

笠 井 康 頼

東京都新宿区山吹町 184 番地

(非 売 品)

